

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-090579

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

G03C 7/407

G03C 7/44

G03D 5/06

(21)Application number : 07-247869

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.09.1995

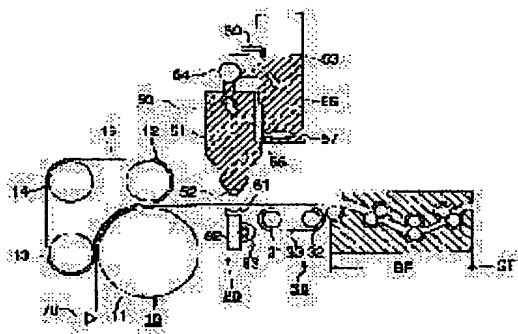
(72)Inventor : NAKAHANADA MANABU
UEDA YUTAKA
KOBAYASHI HIROAKI
HAGIWARA MOEKO

(54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To rapidly process a photographic sensitive material without causing problems such as unevenness of development, separation of crystals and air oxidation by separately and substantially concurrently supplying two solutions, namely a portional solution contg. a color developing agent and another portional solution contg. an alkali agent, to the image forming surface of the sensitive material.

SOLUTION: In this method, a development means 50 is provided at the downstream of a conveying route of the sensitive material P traveling on a heating drum 11 and has a first processing vessel 51 and a second processing vessel 56 as the containers contg. a processing solution (color developer) for processing the sensitive material P. The first and second processing vessels 51 and 56 are tightly sealed off from the outside atmosphere. The color developer consists of two solutions, namely a portional solution contg. a color developing agent and another portional solution contg. an alkali agent and these portional solutions are received in the first and second processing vessels 51 and 56 respectively. The two portional solutions are separately and substantially concurrently supplied to the image forming surface of the sensitive material P.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3350749

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The art of the silver-halide color photography sensitive material which the processing liquid for the color developments consists of at least 2 solutions of the partial liquid containing the partial liquid and alkali chemicals containing a color development chief remedy, and is characterized for these two solutions by individual and supplying simultaneously substantially in the image formation side of silver-halide color photography sensitive material.

[Claim 2] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1 characterized by supplying the partial liquid containing the partial liquid and alkali chemicals containing the aforementioned color development chief remedy to the image formation side of silver-halide color photography sensitive material through space.

[Claim 3] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1 or 2 characterized by pH of the partial liquid containing the aforementioned alkali chemicals being nine or more.

[Claim 4] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, or 3 characterized by pH of the partial liquid containing the aforementioned color development chief remedy being four or less.

[Claim 5] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by the concentration of the alkali chemicals of the partial liquid containing the aforementioned alkali chemicals being 0.1-3.5 mols/l.

[Claim 6] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by the concentration of this chief remedy of the partial liquid containing the aforementioned color development chief remedy being 0.005-1.00 mols/l.

[Claim 7] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by the partial liquid containing the aforementioned color development chief remedy not containing halogenide ion substantially.

[Claim 8] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 characterized by time for sensitive material passing color development down stream processing being 5 - 45 seconds.

[Claim 9] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 characterized by finally supplying the partial liquid which contains alkali chemicals among two or more partial liquid of the processing liquid for the color developments to the image formation side of silver-halide color photography sensitive material in color development down stream processing.

[Claim 10] The art of a silver-halide color photography sensitive material according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 characterized by processing at 20-70 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the art of silver-halide color photography sensitive material, in detail, this invention can be processed quick and relates to the art of the silver-halide color photography sensitive material with which the blemish on development nonuniformity and a screen and oxidization degradation of processing liquid were improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] in recent years, the request to speeding up of processing of silver-halide color photography sensitive material (henceforth sensitive material) depends the place at which it stops on such technology, although various technology, such as not knowing, a silver-halide particle excellent in development nature and fixing nature, a coupler excellent in the reaction rate, and activity processing liquid, has been proposed and examined — speeding up also has the feeling of leveling off

[0003] For example, there is an essential problem of the development inhibitor accompanying [while it is further overdue that a color development chief remedy is consumed in addition by the development reaction in the upper layer, and a chief remedy reaches / to which the start of development becomes slow, so that it becomes a lower layer, since the developer permeates the interior of the surface shell of sensitive material, if sensitive material touches a developer in the color development / to a lower layer] the upper development reaction permeating a lower layer, and delaying development.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although raising the concentration of the chief remedy in a developer and enlarging a concentration gradient more is mentioned in order to raise the permeability over the lower layer of a color development chief remedy, by the developer system used now, since the solubility of a chief remedy is not so large, a crystal deposit is carried out, there is a problem that cause the blemish of the emulsion side of sensitive material, or high concentration-ization becomes is easy to smother, and it does not become an effective solution means.

[0005] Although air oxidation of a color development chief remedy can be prevented since redox amplification processing of an ink-jet method is indicated by JP,6-324455,A, and a developer is held in the good container of sealing nature according to this, since the little deer supply of the developer cannot be carried out extremely at sensitive material, even if adapted for processing of the usual sensitive material, it does not result in speeding up of processing in processing of this method. Then, although it tried to raise the concentration of a color development chief remedy and to carry out color development processing using this method, it was also made clear that development nonuniformity occurred and there was nothing to practical use ****.

[0006] After separating into the processing liquid which contains a color development chief remedy for a developer, and the processing liquid containing alkali chemicals and making a color development chief remedy permeate JP,2-203338,A first, solving the problem of the suppression by the consumption and the inhibitor in the upper layer of the permeability and chief remedy of an above-mentioned chief remedy, and attaining speeding up is indicated by by supplying alkali chemicals. However, by this method, there are also problems, like it becomes the limitation of speeding up to process at two processes, since a development reaction begins only after alkali chemicals are supplied, and since color development chief-remedy processing liquid is carried in into an alkali-chemicals processing tub in immersing processing and the number of the processing tubs in which the shelf life of alkali-chemicals processing liquid is inferior increases, an auto-processor becomes large.

[0007] this invention is made in view of the above-mentioned situation, and the purpose is in quickening processing of silver-halide color photography sensitive material using the processing liquid with which the color development chief remedy was high-concentration-ized, without being accompanied by the problem of development nonuniformity, or a crystal deposit and air oxidation.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention consists of at least 2 solutions of the partial liquid containing the partial liquid and alkali chemicals in which the processing liquid for the color developments contains a color development chief remedy. These two solutions Individual to the image formation side of silver-halide color photography sensitive material, and the art of silver-halide color photography sensitive material supplied simultaneously substantially, The partial liquid containing the partial liquid and alkali chemicals containing the aforementioned color development chief remedy is supplied to the image formation side of silver-

halide color photography sensitive material through space, pH of the partial liquid containing the aforementioned color development chief remedy is [that pH of the partial liquid containing the aforementioned alkali chemicals is nine or more,] four or less, The concentration of the alkali chemicals of the partial liquid containing the aforementioned alkali chemicals is 0.1–3.5 mols/l., The concentration of this chief remedy of the partial liquid containing the aforementioned color development chief remedy is 0.005–1.00 mols/l., The partial liquid containing the aforementioned color development chief remedy does not contain halogenide ion substantially, Time for sensitive material to pass color development downstream processing is 5 – 45 seconds, It is attained more by supplying the partial liquid which contains alkali chemicals among two or more partial liquid of the processing liquid for the color developments to the image formation side of silver-halide color photography sensitive material finally in color development downstream processing, and processing at 20–70 degrees C.

[0009] Namely, if this invention person separates into the partial liquid which contains a color development chief remedy for a developer, and the partial liquid containing alkali chemicals and sets up the former pH low If the solubility of a chief remedy is raised, both liquid is high-concentration-ized paying attention to high-concentration-izing being possible and the image formation side of sensitive material is supplied simultaneously A development reaction occurs mixing [do not immediately mix, but] permeating into sensitive material individually, and both hold down consumption in the upper layer of a chief remedy, think that the development in a lower layer can be promoted, and result in this invention. Moreover, if the method supplied through space as a means to supply simultaneously substantially is adopted, both the processing liquid of the specified quantity can be simultaneously supplied with a sufficient precision for every pixel, processing liquid is also held in an airtight container, shelf life is also guaranteed, and it is advantageous.

[0010] In addition, although spraying and processing oxidization liquid by the ink-jet method to the sensitive material after developing negatives also to U.S. Pat. No. 5,121,131 is indicated, the view about the color development of this invention is not suggested.

[0011] Hereafter, this invention is explained in full detail for every item.

[0012] [Silver-halide photosensitive material] As an example of the sensitive material processed by the art of this invention, the silver-halide color photography sensitive material containing chloride emulsion and the silver-halide color photography sensitive material containing iodine silver bromide or a silver-bromide emulsion are mentioned.

[0013] [Processing liquid supply] It is desirable individual to the image formation side of sensitive material and that this invention supplies the partial liquid containing the partial liquid and alkali chemicals which contain a color development chief remedy among the processing liquid which consists of two or more partial liquid through space in that case although characterized by supplying simultaneously substantially.

[0014] In this invention, it says that the supply interval of the two aforementioned partial liquid is it 1 or less second to supply simultaneously substantially, and is 0.3 or less seconds preferably.

[0015] Moreover, it says making not a gestalt like processing by the usual auto-processor by minding space that makes sensitive material completely immersed in the bath of processing liquid but processing liquid fly to the image formation side of sensitive material, or applying processing liquid using a curtain coating machine or sponge.

[0016] A processing liquid flight means to make processing liquid fly through space as a concrete processing liquid supply means to sensitive material, a processing liquid application means to apply processing liquid to sensitive material through space like a curtain coating machine, etc. are mentioned. As a processing liquid flight means to make processing liquid fly through space to sensitive material Like the thing of the same structure as the ink-jet head section of an ink jet printer, or the thing of structure given in JP,6-324455,A The thing which makes sensitive material generate [in / the flight means after processing / for processing liquid] a pressure through space, and makes it fly actively, the thing which makes processing liquid fly like a spray bar according to the fluid-pressure force applied to the flight means after processing through space at sensitive material are mentioned. Since what supplies processing liquid by vibration, the thing which supplies processing liquid by bumping are mentioned as a processing liquid flight means to make the processing liquid by the thing of the same structure as the ink-jet head section of an ink jet printer fly through space to sensitive material, the processing liquid amount of supply is controlled and the processing position of Japanese lacquer and sensitive material can also be chosen, it is desirable.

[0017] The partial liquid supplied through space may fluctuate an amount according to a supply position.

[0018] Moreover, the thing by which the thing which supplies processing liquid to sensitive material through space as a processing liquid supply means from a linear supply head, or the thing which supplies processing liquid to sensitive material through space from a field-like supply head also supplies processing liquid to sensitive material through space from a punctiform supply head, or the other methods may be used. When sensitive material is a sheet, in moreover, the state where the physical relationship of sensitive material and a supply head is being fixed, using the supply head of the shape of a field equivalent to the size of sensitive material Although processing liquid may be supplied to sensitive material through space from a supply head, even if it is [a supply head] smaller to supply processing liquid to sensitive material through space from a supply head, shifting the physical relationship of a supply head and sensitive material, processing liquid can fully be supplied to sensitive material, and it is desirable. Moreover, in order to supply processing liquid to sensitive material quickly although a supply head may move when using a linear supply head, it is desirable to move sensitive material to a linear supply head in addition to a linear supply head and a linear parallel direction. In order to make the processing time regularity especially, it is desirable to move sensitive material to a linear supply head and a linear perpendicular direction.

[0019] The amount of supply in this invention is processing volume supplied to a direct emulsion side, when it minds

space, and when making sensitive material immersed and supplying processing liquid, it points out the amount of supplies of a supplement agent.

[0020] [Heating means] In this invention, it is desirable individual to the image formation side of sensitive material and to supply simultaneously substantially and to process the partial liquid containing the partial liquid and alkali chemicals which contain a color development chief remedy at 20–70 degrees C. Furthermore, it is processing at 30–50 degrees C preferably.

[0021] A radiation heating means to heat by radiation of a conduction heating means to contact sensitive material, such as a heat drum and a heat belt, and to heat by conduction as a heating means to heat sensitive material, a convection-current heating means to heat by the convection current of a dryer etc., infrared radiation, the electromagnetic wave of a RF, etc. is mentioned.

[0022] Moreover, when [at which a heating means heats] silver-halide photosensitive material exists previously, having the heating control means controlled so that the aforementioned heating means heats can prevent unnecessary heating, and it is desirable. This has a conveyance means to convey silver-halide photosensitive material by the predetermined bearer rate, and a sensitized material detection means to detect existence of the aforementioned silver-halide photosensitive material of the predetermined position of the conveyance direction upstream of the aforementioned conveyance means rather than the point which a heating means heats, and based on detection of the aforementioned sensitized material detection means, when the aforementioned heating control means control, it can attain them. After the aforementioned sensitized material detection means detects existence from the nonexistence of the silver-halide photosensitive material of the aforementioned predetermined position and the aforementioned sensitized material detection means detects existence of the silver-halide photosensitive material of the aforementioned predetermined position to nonexistence after predetermined-time progress, as for the control in this case, it is desirable to control so that the aforementioned heating means carries out predetermined heating until after predetermined-time progress.

[0023] [Color development down stream processing] Color development processing liquid points out all the partial liquid containing a compound with the capacity which can contribute to the development reaction of sensitive material, for example, a color development chief remedy, alkali chemicals, etc. by this invention. For example, solution, water, etc. containing a surfactant, the solubilizing agent of a color development chief remedy, preservatives, etc. are included. Although it consists of at least two, the partial liquid containing a color development chief remedy, and the partial liquid containing alkali chemicals, in this invention, there may be liquid which contains a color development chief remedy and alkali chemicals simultaneously. Moreover, as for the partial liquid containing the color development chief remedy of this invention, it is desirable not to contain halogenide ion substantially, and, as for this "not containing substantially", the concentration of halogenide ion points out 0.1 or less g/l.

[0024] It is desirable still more desirable that it is four or less, and pH of the partial liquid containing a color development chief remedy is two or less. On the other hand, it is desirable still more desirable that it is nine or more, and pH of the partial liquid containing alkali chemicals is ten or more.

[0025] Color development down stream processing says a thing after supplying the partial liquid for the first color developments to sensitive material until it supplies the processing liquid (for example, a bleach fix bath, bleach liquor, the stop solution, etc.) of the following process, or until it floods with the processing liquid of the following process by this invention. Moreover, time to pass color development down stream processing is time after supplying the partial liquid for the first color developments to sensitive material until it supplies the processing liquid of the following process, or until it floods with the processing liquid of the following process, and is 5 – 20 seconds preferably about 5 to 45 seconds. Although it is desirable that it is 20–70 degrees C as for the processing temperature of color development down stream processing, it is 30–50 degrees C more preferably.

[0026] As for the ratio of the amount of supply of the partial liquid containing a color development chief remedy, and the partial liquid containing alkali chemicals, it is desirable that one side is less than 100-time capacity to another side, and it is less than double precision further less than 10 times more preferably. About 5–150ml per two of amounts to which each is supplied is 10–100ml and further 10–50ml preferably 1m of sensitive material, and about 10–300ml per two of sum total amount of supply of all processing liquid is 10–100ml and further 20–60ml preferably 1m of sensitive material.

[0027] Although it is desirable to make it be proportional to the light exposure to sensitive material as for supply of the processing liquid for the color developments, it is not necessary to make it be not necessarily proportional. Moreover, the following examples desirable as a combination of supply of each part liquid separation are given. The surfactant may be contained in the water here.

[0028] (1) Color development chief-remedy content liquid and alkali-chemicals content liquid (2) Color development chief-remedy content liquid, alkali chemicals, and color development chief-remedy content liquid (3) Water → color development chief-remedy content liquid and alkali-chemicals content liquid (4) Water → as for color development chief-remedy content liquid, alkali chemicals, and a color development chief-remedy content liquid color development chief remedy, it is desirable that it is the p-phenylene diamine system compound which has a water-soluble machine. What has the aforementioned water-soluble machine on [at least one] the amino group of a p-phenylene diamine system compound or a benzene nucleus is mentioned. As a concrete water-soluble machine, it is $-(CH_2)_n-CH_2OH$, $-(CH_2)_m-NHSO_2-(CH_2)_nCH_3$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-CH_3$, and $-(CH_2CH_2O)_nCH_2H_{2m+1}$ (m and n express zero or more integers, respectively). $-COOH$ basis, $-SO_3H$ set, etc. are mentioned as a desirable thing.

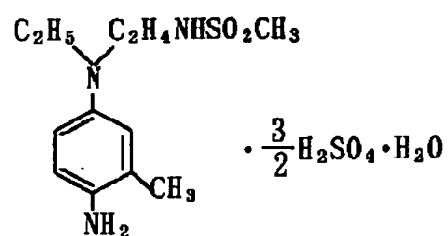
[0029] As an example of the concrete compound preferably used by such color development chief remedy, following (C-1) – (C-18) is mentioned.

[0030]

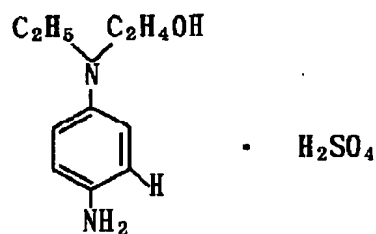
[Formula 1]

[例示発色現像主薬]

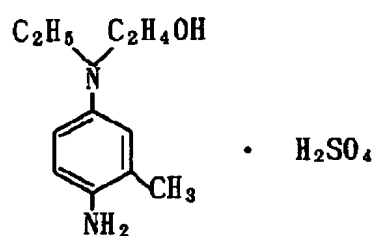
(C-1)



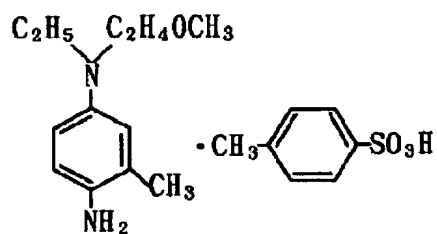
(C-2)



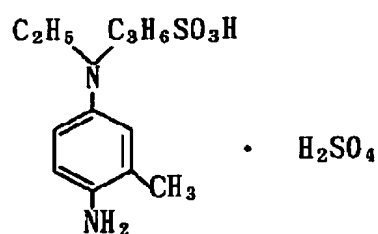
(C-3)



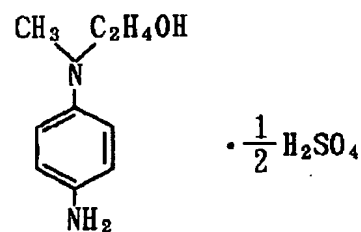
(C-4)



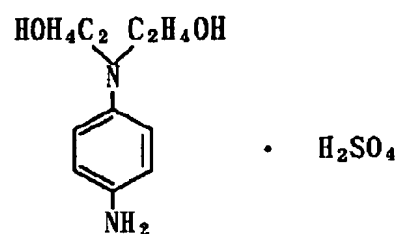
(C-5)



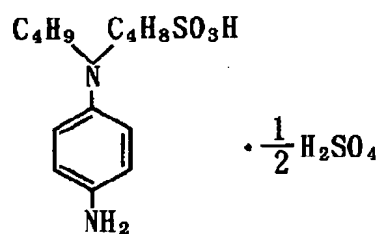
(C-6)



(C-7)



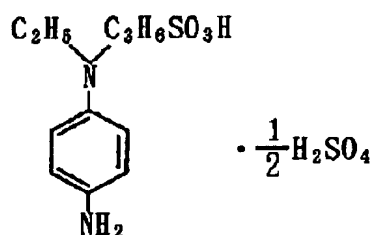
(C-8)



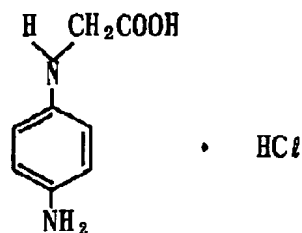
[0031]

[Formula 2]

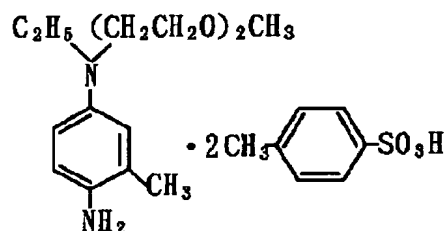
(C-9)



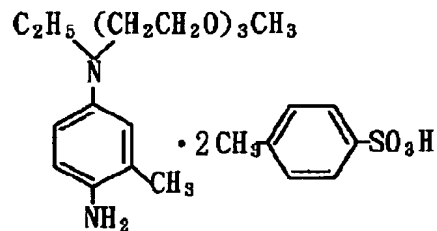
(C-10)



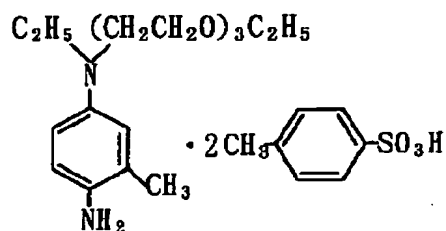
(C-11)



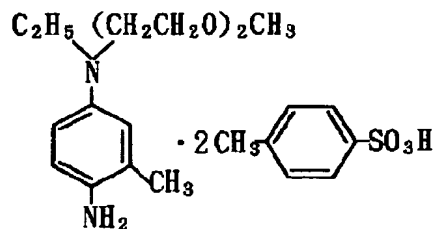
(C-12)



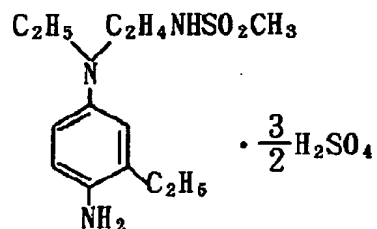
(C-13)



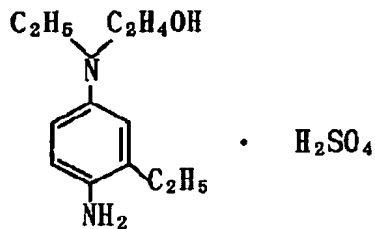
(C-14)



(C-15)



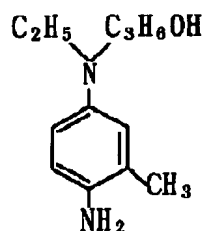
(C-16)



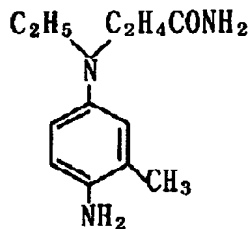
[0032]

[Formula 3]

(C-17)



(C-18)



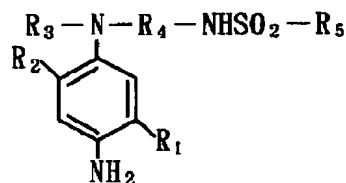
[0033] the inside of these compounds — a desirable thing — (C-1), (C-2), (C-3), (C-4), and (C-15) — and (C-17) (C-18) — it is .

[0034] In addition, the color development chief remedy used preferably is a p phenylenediamine system color development chief remedy which has the water-soluble machine expressed with the following general formula [P].

[0035]

[Formula 4]

一般式 [P]



[0036] (In a general formula [P], R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or the acylamino machine.) R3 expresses an alkyl group and R4 expresses an alkylene machine. R5 expresses the alkyl group or aryl group which is not replaced [substitution or].

As an example of these concrete compounds, following compound (C-19) - (C-35) is mentioned. These compounds are shown by the concrete basis of R1-R5 of a general formula [P] being shown.

[0037]

[Formula 5]

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
C-19	-H	-H	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₃
C-20	-NHCOCH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-21	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₃
C-22	-CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-23	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₂ CH ₃
C-24	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₃
C-25	-O-CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH(-CH ₃)CH ₂ -	-CH ₃
C-26	-NHCOCH ₃	-H	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-27	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₃
C-28	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂
C-29	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ Cl
C-30	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -NHCO-CH ₃
C-31	-CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₃
C-32	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃
C-33	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-34	-Cl	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-35	-O-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₃

[0038] Among the above-mentioned instantiation compounds, preferably, it is (C-20), (C-27), (C-29), (C-30), and

(C-33), and is desirable most in all instantiation compounds (C-1). Moreover, the compound of a general formula [P] is compoundable according to the method of a publication to JP,4-37198,A. The above-mentioned color development chief remedy is usually used in the form of salts, such as a hydrochloride, a sulfate, and a p-toluenesulfonic-acid salt.

[0039] Moreover, the aforementioned color development chief remedy is independent, or it may be used together two or more sorts, and may use together with monochrom developing agent, for example, a phenidone, 4-hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidone, a Metol, etc. by request, and may use.

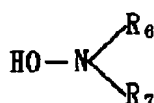
[0040] About 0.005–1.00 mols /of concentration of the chief remedy of the liquid containing a p phenylenediamine system color development chief remedy are [l.] 0.01–0.25 mols [l.] /and further 0.06–0.13 mols/l. preferably. When this concentration is 0.05 mols/l. or more, as for pH of liquid, four or less are desirable from the soluble point of a chief remedy, and it is pH two or less further. Moreover, when this concentration is 0.25 mols/l. or more, it is desirable that pH is two or less.

[0041] It is stable in copy genuineness ability to contain the compound shown by the following general formula [H] or [B] in the processing liquid for the color developments, and fogging produced in the unexposed section also has the advantage of being few.

[0042]

[Formula 6]

一般式 [H]

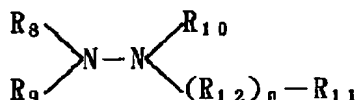


[0043] In a general formula [H], although an alkyl group, an aryl group, an R'-CO-machine, or a hydrogen atom is expressed, respectively, even if the alkyl group R6 and whose R7 are not hydrogen atoms simultaneously and which is expressed with R6 and R7 is the same, they may differ, and its alkyl group of carbon numbers 1–3 is desirable respectively. Furthermore, these alkyl groups may have a carboxylic-acid machine, a phosphoric-acid machine, a sulfonic group, or a hydroxyl group. R' expresses an alkoxy group, an alkyl group, or an aryl group. Also including that in which the alkyl group and aryl group of R6, R7, and R' have a substituent, it may join together, and R6 and R7 may constitute a ring, for example, they may constitute the heterocycle like a piperidine, a pyridine, triazine, or a morpholine.

[0044]

[Formula 7]

一般式 [B]



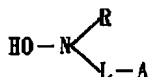
[0045] In a general formula [B], R8, R9, and R10 express the alkyl group which is not replaced [a hydrogen atom, substitution, or], an aryl group, or a heterocycle machine, and R11 expresses the alkyl group which is not replaced [a hydroxy group, the hydroxy amino group, substitution, or], an aryl group, a heterocycle machine, an alkoxy group, an aryloxy group, a carbamoyl group, and the amino group. As a heterocycle machine, it may be 5 – 6 member ring, and saturation or an unsaturation is [it may consist of C, H, O, N, S, and a halogen atom, and] sufficient. R12 expresses the divalent basis chosen from –CO–, –SO2–, or –C(=NH)–, and n is 0 or 1. Especially R11 may express an alkyl group, an aryl group, and the basis chosen from a heterocycle machine at the time of n= 0, and R10 and R11 may form a heterocycle machine jointly.

[0046] Especially the compound shown by the following general formula [D] among the compounds of a general formula [H] is desirable.

[0047]

[Formula 8]

一般式 [D]



[0048] (In a general formula [D], L expresses an alkylene machine, A expresses a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl, the amino group, an ammonio machine, a carbamoyl group, or a sulfamoyl group, and R expresses a hydrogen atom or an alkyl group.) L, A, and R may be replaced by each also in no replacing also including a straight chain and branched chain. L and R may connect and a ring may be formed. It explains still in detail about the compound shown by the general formula [D]. Among a formula, L expresses the alkylene machine which may replace the straight chain of carbon numbers 1–10, or branched chain, and its carbon numbers 1–5 are desirable. Specifically, bases, such as a methylene, ethylene, trimethylene, and a propylene, are mentioned as a desirable example. As a substituent, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono

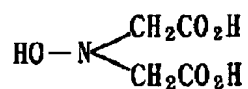
machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl, and the ammonio machine that may carry out alkylation are expressed, and a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, and a hydroxyl are mentioned as a desirable example. A expresses a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl or the amino group that may carry out alkylation, an ammonio machine, a carbamoyl group, or a sulfamoyl group, and is mentioned as an example with desirable carboxyl group, sulfonic group, hydroxyl, phosphono machine, and carbamoyl group that may carry out alkylation. - As an example of L-A, a carboxymethyl machine, a carboxy ethyl group, a carboxy propyl group, a sulfoethyl machine, a sulfo propyl group, a sulfo butyl, a phosphono methyl group, a phosphono ethyl group, and a hydroxyethyl machine can be mentioned as a desirable example, and a carboxymethyl machine, a carboxy ethyl group, a sulfoethyl machine, a sulfo propyl group, a phosphono methyl group, and a phosphono ethyl group can be especially mentioned as a desirable example. R expresses the alkyl group which may replace the straight chain of a hydrogen atom and carbon numbers 1-10, or branched chain, and its carbon numbers 1-5 are desirable. As a substituent, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl or the amino group that may carry out alkylation, an ammonio machine, a carbamoyl group, or a sulfamoyl group is expressed. There may be two or more substituents. As R, a hydrogen atom, a carboxymethyl machine, a carboxy ethyl group, a carboxy propyl group, a sulfoethyl machine, a sulfo propyl group, a sulfo butyl, a phosphono methyl group, a phosphono ethyl group, and a hydroxyethyl machine can mention as a desirable example, and can mention as an example with especially desirable hydrogen atom, carboxymethyl machine, carboxy ethyl group, sulfoethyl machine, sulfo propyl group, phosphono methyl group, and phosphono ethyl group. L and R may connect and a ring may be formed.

[0049] Next, although the typical example of a compound is shown among the compounds expressed with a general formula [D], this invention is not limited to these compounds.

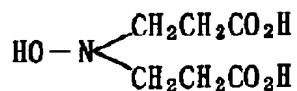
[0050]

[Formula 9]

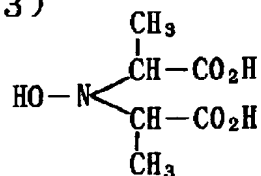
D-(1)



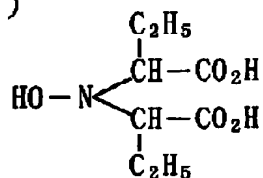
D-(2)



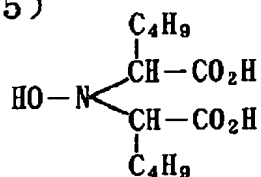
D-(3)



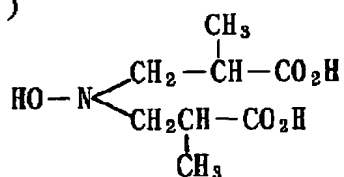
D-(4)



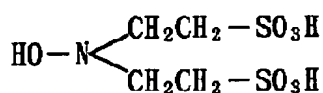
D-(5)



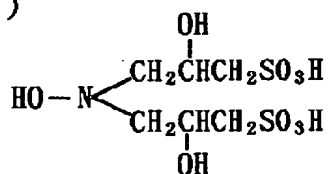
D-(6)



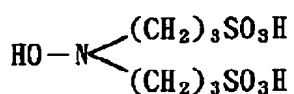
D-(7)



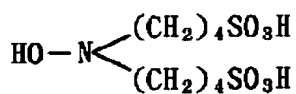
D-(8)



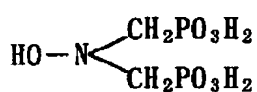
D-(9)



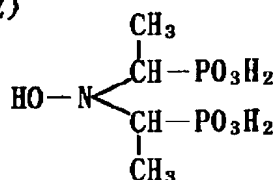
D-(10)



D-(11)



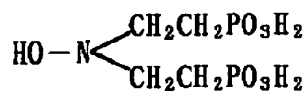
D-(12)



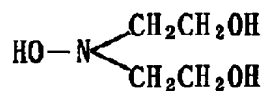
[0051]

[Formula 10]

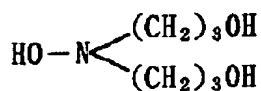
D - (13)



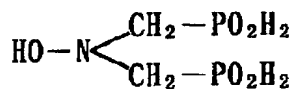
D - (14)



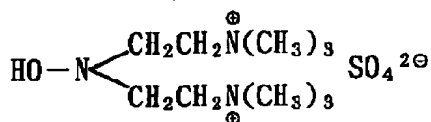
D - (15)



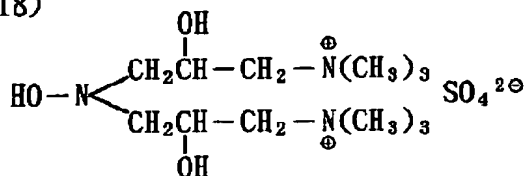
D - (16)



D - (17)



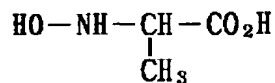
D - (18)

D - (19) $\text{HO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

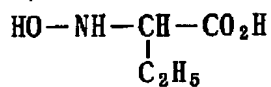
D - (20)



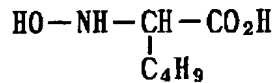
D - (21)



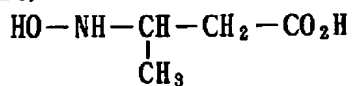
D - (22)



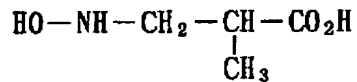
D - (23)



D - (24)



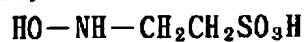
D - (25)



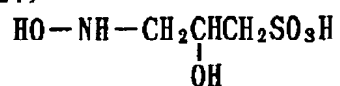
[0052]

[Formula 11]

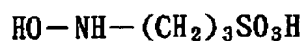
D - (26)



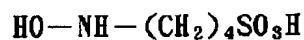
D - (27)



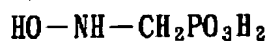
D - (28)



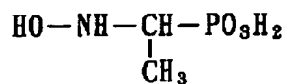
D - (29)



D - (30)



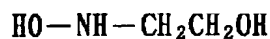
D - (31)



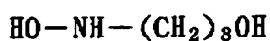
D - (32)



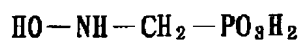
D - (33)



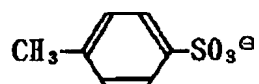
D - (34)



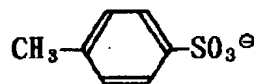
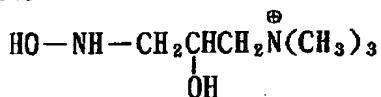
D - (35)



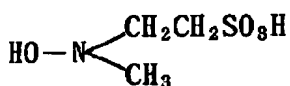
D - (36)



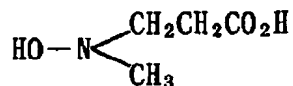
D - (37)



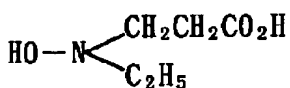
D - (38)



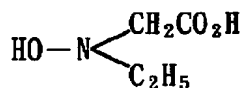
D - (39)



D - (40)



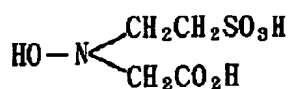
D - (41)



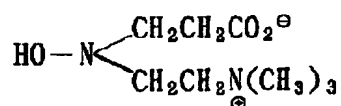
[0053]

[Formula 12]

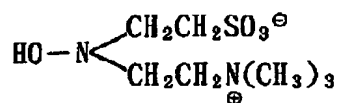
D - (42)



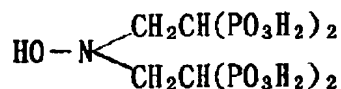
D - (43)



D - (44)



D - (45)



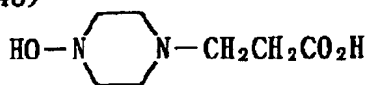
D - (46)



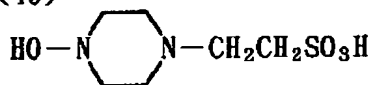
D - (47)



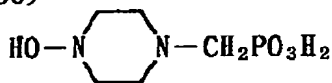
D - (48)



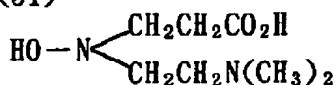
D - (49)



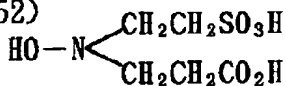
D - (50)



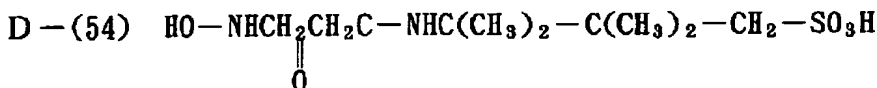
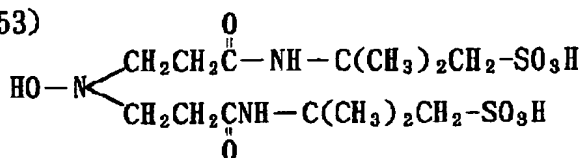
D - (51)



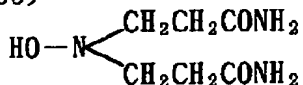
D - (52)



D - (53)



D - (55)



[0054] The compound shown by these general formulas [H] or the general formula [B] is usually used in forms, such as the amine of isolation, a hydrochloride, a sulfate, a p-toluenesulfonic-acid salt, an oxalate, phosphate, and acetate.

[0055] A sulfite can be used for the processing liquid for the color developments as preservatives. As this sulfite, a sodium sulfite, potassium sulfite, a sodium bisulfite, potassium bisulfite, etc. are mentioned. That may not be right although **'s of a sulfite contained in the same partial liquid as a color development chief remedy is desirable. The concentration of a sulfite has desirable l. in 1×10^{-4} to 5xten - two mols /.

[0056] A buffer can b used for the processing liquid for the color developments. as a buffer Potassium carbonate, a sodium carbonate, a sodium bicarbonate, a potassium bicarbonate, Phosphoric-acid 3 sodium, phosphoric-acid 3 potassium, phosphoric-acid 2 potassium, the sodium borate, A boric-acid potassium, tetraboric-acid sodium (boric acid), a t traboric-acid potassium, Ortho-hydroxybenzoic-acid sodium (sodium salicylate), an ortho-hydroxybenzoic-acid potassium, A 5-sulfo-2-hydroxy sodium benzoate (5-sodium sulfosalicylate) and a 5-sulfo-2-hydroxybenzoic-acid potassium (5-sulfosalicylic-acid potassium) are desirable.

[0057] Alkali chemicals are used for th processing liquid for the color developments, and a lithium hydroxide, a

sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. are mentioned other than the aforementioned buffer as alkali chemicals. About 0.1–3.5 mols /of concentration of alkali chemicals are [I.] 0.3–1.2 mols/l. preferably. When alkali chemicals seldom dissolve under the influence of temperature or other solutes, it is desirable to use it in the range of the amount which can be dissolved.

[0058] An accelerator can be used for the processing liquid for the color developments, and a thioether system compound, a p-phenylene diamine system compound, quaternary ammonium salt, para aminophenol, an amine system compound, polyalkylene oxide, 1-phenyl-3-pyrazolidone, hydronalium gin, the Mesoyl-on type compound, an ion type compound, imidazole derivatives, etc. can be added as an accelerator in it if needed.

[0059] As for the processing liquid for the color developments, it is desirable not to contain benzyl alcohol substantially.

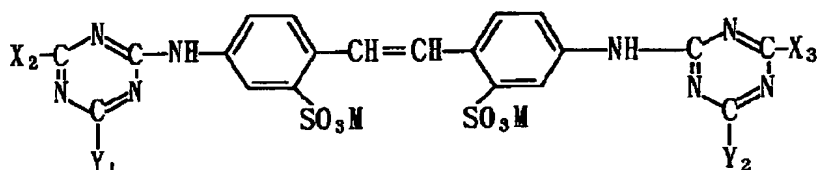
[0060] In the processing liquid for the color developments, a chloride ion and bromine ion can be added for the purpose, such as fogging prevention. When directly added by color development liquid, although the chloride of sodium, a potassium, ammonium, nickel, magnesium, manganese, calcium, or cadmium is mentioned, desirable things are a sodium chloride and potassium chloride as chloride-ion feed materials. Moreover, it may be supplied with the gestalt of the opposite salt of the fluorescent brightener added by color development liquid. As feed materials of bromine ion, although the bromide of sodium, a potassium, ammonium, a lithium, calcium, magnesium, manganese, nickel, cadmium, a cerium, or a thallium is mentioned, desirable things are a potassium bromide and a sodium bromide. Not containing substantially is most desirable although at most 0.02 mols /of contents of these halogen ion are [I.] 0.001 mols/l. or less preferably.

[0061] It is desirable to make the processing liquid for the color developments contain a thoriadinyl stilbene system fluorescent brightener, and the compound specifically shown by the following general formula [E] is desirable.

[0062]

[Formula 13]

一般式 [E]



[0063] Setting at an upper ceremony, X2, X3, Y1, and Y2 are halogen atoms, such as a hydroxyl group, chlorine, or a bromine, an alkyl group, an aryl group, and [0064] respectively.

[Formula 14]



[0065] Or -OR17 is expressed. Respectively, it is here, and in R13 and R14, R15 and R16 express an alkylene machine (a substitution product is included), R17 expresses a hydrogen atom, an alkyl group (a substitution product is included), or an aryl group (a substitution product is included) for a hydrogen atom, an alkyl group (a substitution product is included), or an aryl group (a substitution product is included), and M expresses a cation.

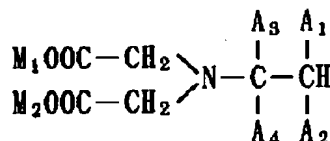
[0066] Furthermore, in addition to this, various additives, such as a stain inhibitor, a sludge inhibitor, and an interlayer effect accelerator, can be used again.

[0067] Moreover, it is desirable that the chelating agent shown in the processing liquid for the color developments by following general formula [K-I]–[K-V] is added.

[0068]

[Formula 15]

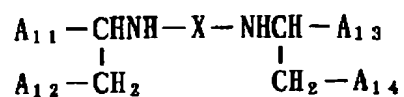
一般式 [K – I]



[0069]

[Formula 16]

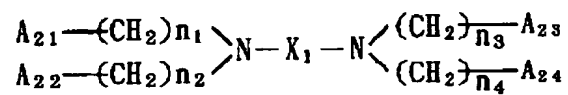
一般式〔K - II〕



[0070]

[Formula 17]

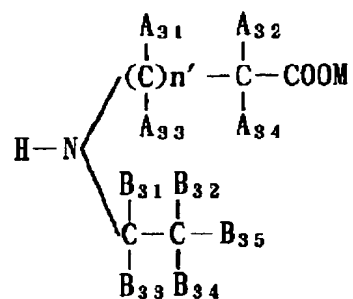
一般式〔K - III〕



[0071]

[Formula 18]

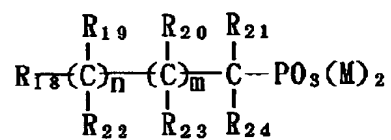
一般式〔K - IV〕



[0072]

[Formula 19]

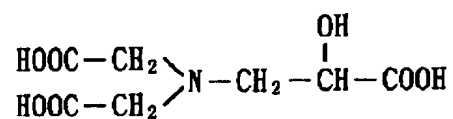
一般式〔K - V〕



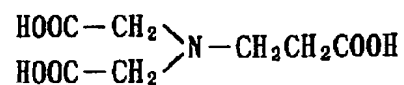
[0073]

[Formula 20]

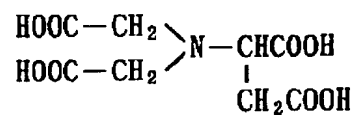
K - I - 1



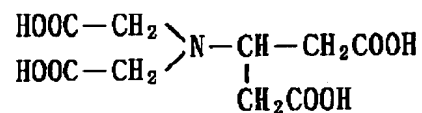
K - I - 2



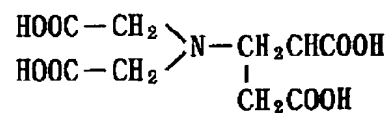
K - I - 3



K - I - 4



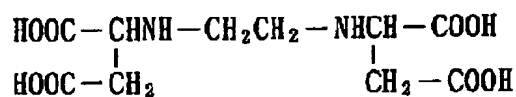
K - I - 5



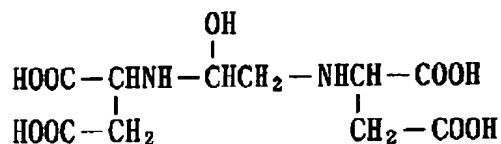
[0074]

[Formula 21]

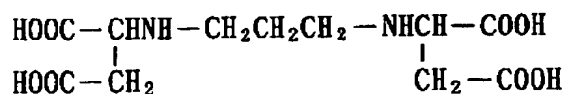
K - II - 1



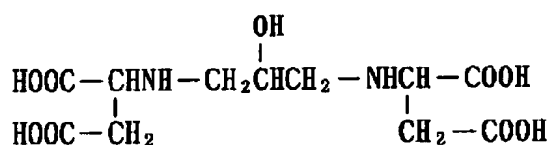
K - II - 2



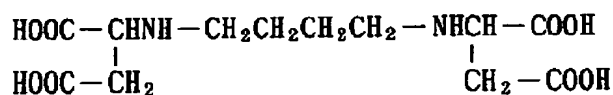
K - II - 3



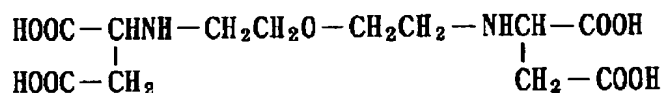
K - II - 4



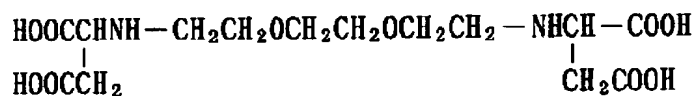
K - II - 5



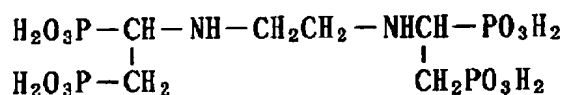
K - II - 6



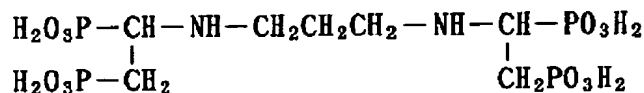
K - II - 7



K - II - 8



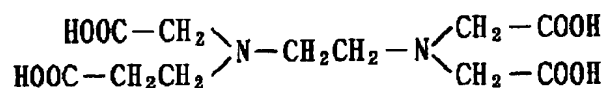
K - II - 9



[0075]

[Formula 22]

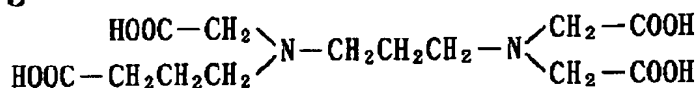
K - III - 1



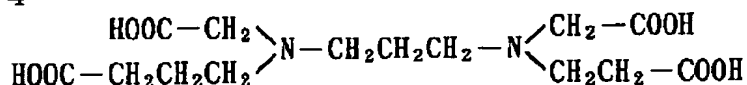
K - III - 2



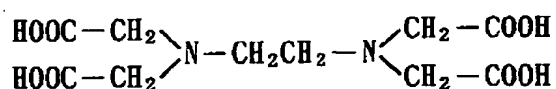
K - III - 3



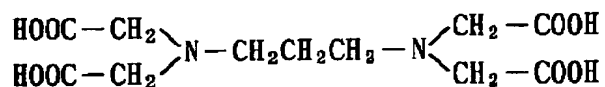
K - III - 4



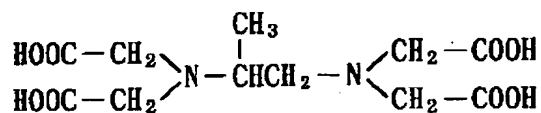
K - III - 5



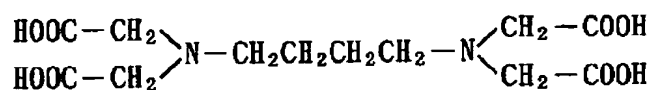
K - III - 6



K - III - 7



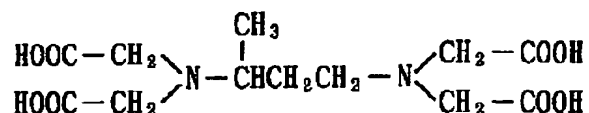
K - III - 8



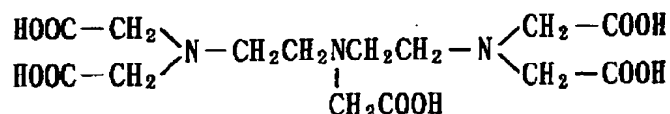
[0076]

[Formula 23]

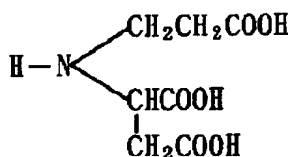
K - III - 9



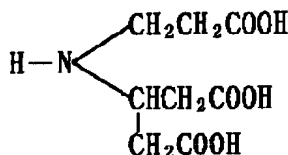
K - III - 10



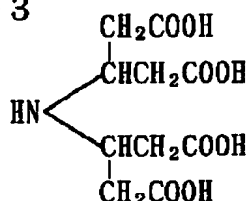
K - IV - 1



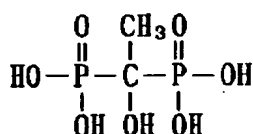
K - IV - 2



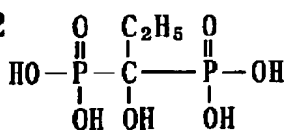
K - IV - 3



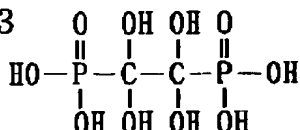
K - V - 1



K - V - 2



K - V - 3



[0077] Also in these chelating agents, it divides and K-I -2, K-II -1, K-II -5, K-III -10, K-IV -1, and K-V -1 are used preferably.

[0078] Furthermore, the processing liquid for the color developments can be made to contain an anion, a cation, amphotericism, and the field side activator of a Nonion again, and various surfactants, such as an alkyl sulfonic acid, an aryl sulfonic acid, an aliphatic carboxylic acid, and an aromatic carboxylic acid, may be added if needed.

[0079] [Bleaching processing] It is desirable to contain at least one sort of the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and hydrate salts in bleaching processing liquid. You may mix and use two or more sorts of different 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and hydrate salts.

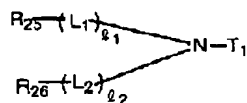
[0080] It is desirable to be used as the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid as a form of the iron complex of the free acid (compound shown by the following general formula [I]) of an amino polycarboxylic acid shown below, and it is still more desirable to use together the aforementioned 2nd iron complex and the free acid of an amino polycarboxylic acid. Especially a desirable thing is using together the aforementioned 2nd iron complex, and constituting it and the free acid of an amino polycarboxylic acid of the same kind. Moreover, the 2nd iron complex hydrate salt of an amino polycarboxylic acid can be used as potassium salt, sodium salt, an ammonium salt, etc., and

the free acid of an amino polycarboxylic acid can be used as the acid of isolation, potassium salt, sodium salt, etc.

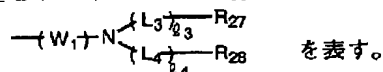
[0081]

[Formula 24]

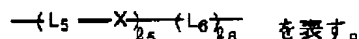
一般式 (I)



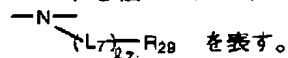
式中、T₁は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、置換されていても無置換であってもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、ヒドロキサム酸基ヒドロキシアルキル基、又は、



W₁は、置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アラルキレン基、又は、



Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、2価のヘテロ環 又は、



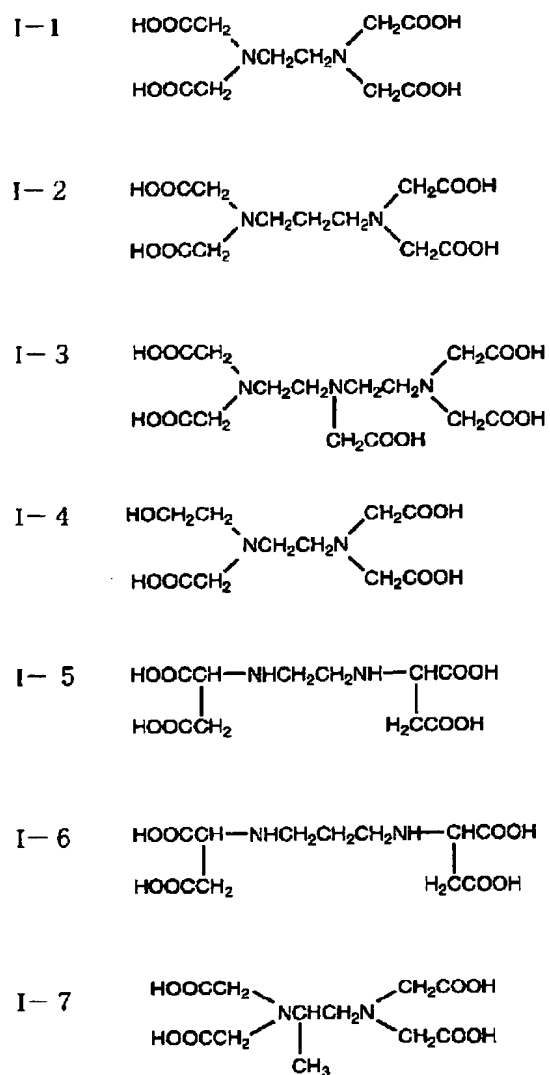
[0082] R₂₅-R₂₉ express a hydrogen atom, a hydroxy group, a carboxy group, a sulfonic group, a carbamoyl group, a phosphono machine, a HOSUHON machine, a sulfamoyl group, a sulfonamide machine, the acylamino machine, and a hydronalium KISAMU machine, and at least one of R₂₅-R₂₉ is a carboxy group.

[0083] L₁-L₇ express the alkylene machine which could be replaced even if replaced, an arylene machine, an alkenylene group, a cyclo alkylene machine, or an aralkylene group. l₁-l₇ express the integer of 0-6. However, l₅-l₆ are not in 0 with a bird clapper simultaneously.

[0084] The concrete instantiation compound of an amino polycarboxylic acid (instantiation compound I) shown by the general formula [I] which constitutes the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and a hydrate salt is shown below.

[0085]

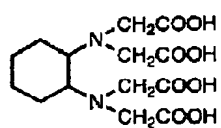
[Formula 25]



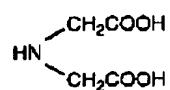
[0086]

[Formula 26]

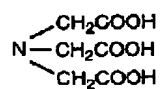
I-8



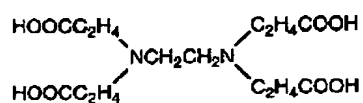
I-9



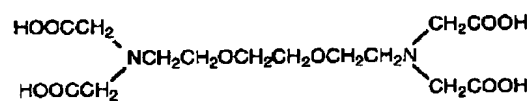
I-10



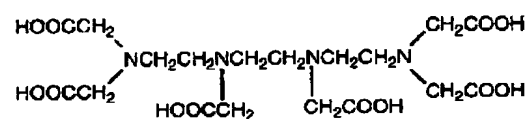
I-11



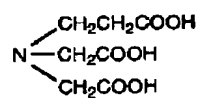
I-12



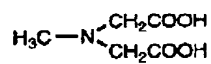
I-13



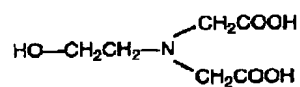
I-14



I-15



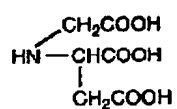
I-16



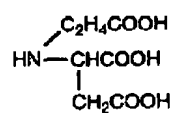
[0087]

[Formula 27]

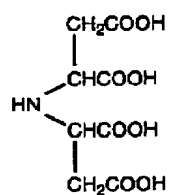
I-17



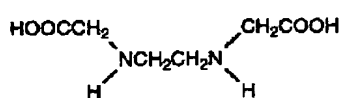
I-18



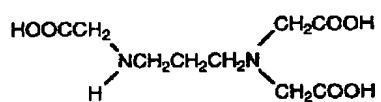
I-19



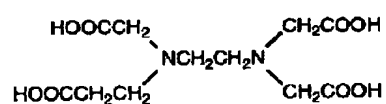
I-20



I-21

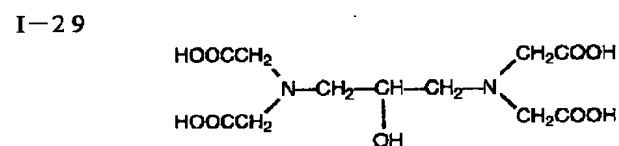
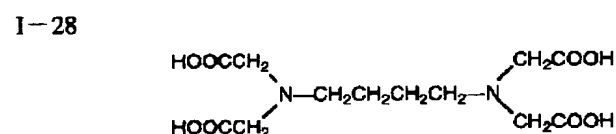
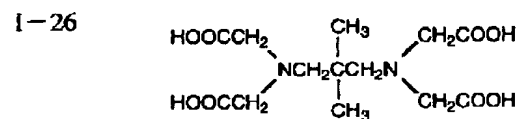
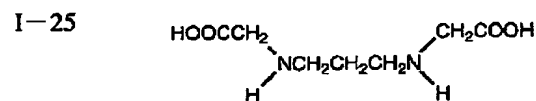
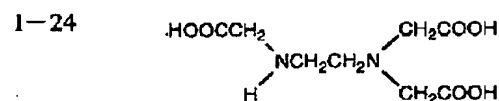
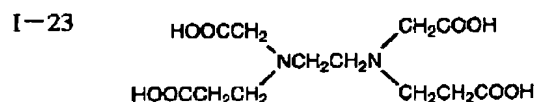


I-22



[0088]

[Formula 28]



[0089] As a desirable compound, - (I-1) (I-8), (I-12), (I-14) - (I-20), (I-22), (I-23), and (I-27) are mentioned, and (I-1), (I-2), (I-3), (I-6), (I-12), (I-14), (I-15), and (I-17) are especially mentioned as a desirable compound.

[0090] The concrete instantiation compound of the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and a hydrate salt (instantiation compound II(s)) is shown below.

[0091]

[Formula 29]

アミノリカルボン酸 Fe(Ⅲ)錯体 例示化合物Ⅱ類			アミノリカルボン酸 Fe(Ⅲ)錯体の好ましい結晶水の量
記号	アミノリカルボン酸 (例示化合物Ⅰ類)	対カチオン	Fe 1 mol に対する 結晶水のモル数
Ⅱ-1	Ⅰ-1	Na ⁺	3
Ⅱ-2	◇	K ⁺	2
Ⅱ-3	◇	NH ₄ ⁺	2
Ⅱ-4	Ⅰ-2	Na ⁺	3
Ⅱ-5	◇	K ⁺	1
Ⅱ-6	◇	NH ₄ ⁺	1
Ⅱ-7	Ⅰ-3	K ⁺ , H ⁺	1
Ⅱ-8	◇	NH ₄ ⁺ , H ⁺	1
Ⅱ-9	Ⅰ-5	K ⁺	1
Ⅱ-10	◇	NH ₄ ⁺	1
Ⅱ-11	Ⅰ-14	—	2
Ⅱ-12	Ⅰ-28	K ⁺	1
Ⅱ-13	Ⅰ-26	K ⁺	1
Ⅱ-14	Ⅰ-10	—	1.5
Ⅱ-15	Ⅰ-8	NH ₄ ⁺	2

[0092] Moreover, as for bleaching processing liquid, it is desirable to contain the organic-acid compound shown by the following general formula [A].

[0093] General formula [A]

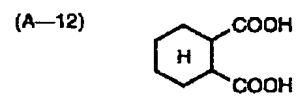
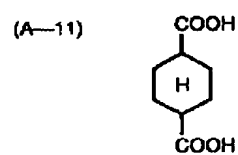
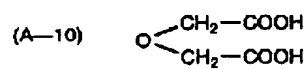
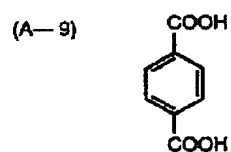
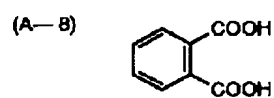
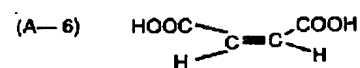
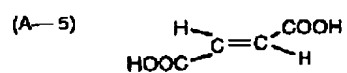
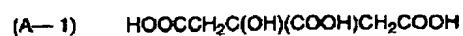
A' expresses the organic machine of n ** among an A'(-COOM) n formula, n expresses the integer of 1-6, and M expresses ammonium, alkali metal (sodium, a potassium, lithium, etc.), or a hydrogen atom.

[0094] In a general formula [A], as an organic machine of n ** expressed with A' An alkylene machine (a methylene group, an ethylene, a trimethylene machine, tetramethylen machine, etc.), Alkenylene groups (ETENIREN machine etc.), alkynylene group (ethynylene group etc.), Cyclo alkylene machines (1, 4-cyclohexane diyl machine, etc.), arylen machines (o-phenylene group, p-phenylene group, etc.), alkane Trier machines (1, 2, 3-propane Trier machine, etc.), and arenetriyl machines (1, 2, 4-benzene Trier machine, etc.) are mentioned.

[0095] The basis of n ** expressed with A' described above contains what has substituents (a hydroxy group, an alkyl group, halogen atom, etc.) (2-hydroxy - 1, 2-dihydroxyethylene, hydroxy ethylene, 1, 2, 3-propane Trier, a methyl-p-phenylene, a 1-hydroxy-2-chloroethylene, a chloro methylene, chloroethenylene, etc.). The desirable example of the compound shown by the general formula [A] below is shown.

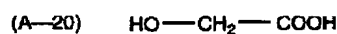
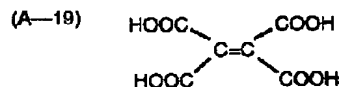
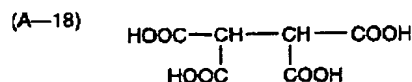
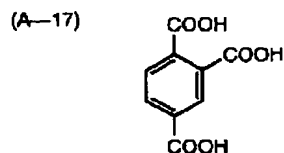
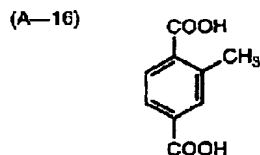
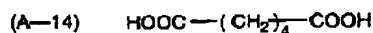
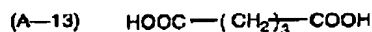
[0096]

[Formula 30]



[0097]

[Formula 31]



[0098] Especially a desirable thing in the above instantiation compound An instantiation compound (A-1). It is (A-3), (A-4), (A-5), (A-6), (A-13), (A-14), (A-15), and (A-20), and (A-1), (A-5), (A-6), (A-13), (A-14), and (A-20) are especially desirable. Moreover, as a salt of the aforementioned acid, although an ammonium salt, lithium salt, sodium salt, potassium salt, etc. are mentioned, sodium salt and potassium salt are desirable from a viewpoint of preservation stability. It can also use independently and these organic acid or its salt can also use two or more sorts together.

[0099] Moreover, in bleaching processing liquid, you may contain a re-halogenating agent. Although a thing well-known as a re-halogenating agent can be used, compounds, such as an ammonium bromide, a potassium bromide, a sodium bromide, potassium chloride, a sodium chloride, an ammonium chloride, a potassium iodide, a sodium iodide, and an ammonium iodide, are mentioned, for example.

[0100]

[Example] Although an example is given and this invention is explained in detail hereafter, the mode of this invention is not limited to this.

[0101] Example 1 drawing 1 is the outline block diagram of the principal part of the auto-processor (henceforth an automatic processor) used here. The perspective diagram of the principal part of this auto-processor is shown in drawing 2. Moreover, drawing 3 is a perspective diagram near the feed-hopper dryness prevention means of this auto-processor.

[0102] [Equipment] There are the heating drum 11 besides the conveyance roller which is not illustrated, the sticking-by-pressure belt 15, the heating belt 33, a conveyance roller after a bleaching fixing processing tub, etc. as a conveyance means to convey the silver-halide photosensitive material P by the predetermined bearer rate. And it has a sensitive-material detection means 70 to detect existence of sensitive material P in the predetermined position of the conveyance direction upstream of a conveyance means, rather than the point to which the processing liquid supply means 52 supplies processing liquid. And there is a heating means 10 to heat the silver-halide photosensitive material P in the conveyance path lower stream of a river of the sensitive material P of the sensitive-material detection means 70. There is a heating drum 11 in the heating means 10. Moreover, the outlet side roller 12 is in the heating drum 11 bottom. The entrance-side roller 13 is in the left-hand side of the heating drum 11. The sticking-by-pressure belt driving roller 14 is in the entrance-side roller 13 bottom on the left-hand side of the outlet side roller 12. The heating drum 11 is made to stick by pressure and convey sensitive material P by moving, while the outlet side roller 12, the entrance-side roller 13, and the sticking-by-pressure belt driving roller 14 are built over the sticking-by-pressure belt 15, it is brought into the 90-degree section of the peripheral surface of the heating drum 11 and is stuck to the heating drum 11 by pressure. Sensitive material P is heated by the

[0103] The development means 50 is in the conveyance path lower stream of a river of the sensitive material P of the heating drum 11. The development means 50 has the first processing liquid container 51 and the second processing liquid container 56 as a processing liquid container which holds the processing liquid (processing liquid for the color developments) which processes sensitive material P. The first processing liquid container 51 and the second processing liquid container 56 are sealed to the open air. The supply head later mentioned as a processing liquid supply means 52 in this example is used. Thereby, the processing liquid supply means 52 supplies processing

liquid (processing liquid for the color developments) to the emulsion side of the sensitive material P heated by the heating means 10 through space. Moreover, there is a circulating pump 54 in the left of the second processing liquid container 56 in the upper part of the first processing liquid container 51, a filter 55 is in the septum of the first processing liquid container 51 and the second processing liquid container 56, and the processing liquid for the color developments is circulated in the direction shown in the arrow of drawing 1 from the first processing liquid container 51 by operating a circulating pump 54 in order of a circulating pump 54, the second processing liquid container 56, and a filter 55. Moreover, a rotator 57 rotates in the second processing liquid container 56, and stirs the processing liquid in the second processing liquid container 56. By this, it will be prepared between the processing liquid supply means 52 from the second processing liquid container 56, and will have a filtration means (filter 55) to filter the processing liquid from the second processing liquid container 56. Moreover, a replenisher is supplied to the second processing liquid container 56 from the replenisher supply means 59.

[0104] The first shutter 62 and the second shutter 64 which are stopped in the middle of are formed in the processing liquid supply means 52 in supply of the processing liquid to a supply head. [the cross direction of sensitive material P] The first shutter 62 is driven by the first shutter mechanical component 61 free [insertion secession on the supply way of the processing liquid to a supply head], and drives the second shutter 64 free [insertion secession] on the supply way of the processing liquid to a supply head by the second shutter mechanical component 63. Drawing 2 shows the state where the second shutter 64 was inserted in the supply way of the processing liquid to a supply head.

[0105] Under the processing liquid supply means 52, in order to prevent dryness of the processing liquid in the feed hopper of the supply head of the processing liquid supply means 52, when not supplying processing liquid to sensitive material P, the feed-hopper dryness prevention means 80 which covers with the lid of the feed hopper of a supply head is. The feed-hopper dryness prevention means 80 has the movable lid 81, the bearing bar 82 supporting the movable lid 81, and the motor 83 to which a bearing bar 82 is moved up and down. A rack drives a bearing bar 82 up and down by the motor 83 on a motor 83 at a bearing bar 82 preparing a pinion. Although the processing liquid supply means 52 supplies processing liquid periodically also in the standby operating condition which does not process sensitive material P so that the movable lid 81 may be a cross-section concave-like and it may mention later In this case, it prevents that surrounding equipment becomes dirty with this processing liquid by the movable lid's 81 moving downward a little, receiving the processing liquid supplied from the processing liquid supply means 52, letting the hole which was prepared into the bearing bar 82 and which is not illustrated pass, and discharging processing liquid to a waste liquid part.

[0106] A second heating means 30 to heat sensitive material P is in the conveyance path downstream of the sensitive material P of the place to which processing liquid is supplied by the processing liquid supply means 52 through space. There are the heating roller 31, the drive roller 32, and a heating belt 33 in the second heating means 30. The heating roller 31 and the drive roller 32 are built over the heating belt 33. The heating roller 31 is in the conveyance path downstream of the previous sensitive material P with which processing liquid is supplied by the processing liquid supply means 52 through space, and heats the heating belt 33. The drive roller 32 which is in the conveyance path downstream of sensitive material P from the heating roller 31 makes the heating belt 33 drive. This heats sensitive material P, where the heating belt 33 is heated. And the second heating means 30 will heat the silver-halide photosensitive material by which processing liquid was supplied to the emulsion side by the processing liquid supply means 52 through space.

[0107] Then, bleaching fixing processing is carried out with the bleaching fixing processing cistern BF, and stabilizing treatment of the sensitive material P in which color development processing was carried out by the development means 50 is carried out by the stabilizing treatment tub ST.

[0108] The outline block diagram of the principal part of an automatic processor which has the two aforementioned development meanses 50 is shown in drawing 4. In this example, the case where it processes using the automatic processor shown by drawing 1 is made into an art 1, and let the case where it processes using the automatic processor shown by drawing 4 be an art 2.

[0109] Drawing 5 is the schematic diagram of the processing tank part of the automatic processor for immersing development which can supply two kinds of processing liquid for the color developments. After sensitive material P is exposed, they is conveyed with a pair of delivery roller, and is first processed by the development tub CD 1. [two or more] It is conveyed one by one by the late-coming color development tub CD 2, the bleaching fixing processing tub BF, and the stabilization tub STB by the roller conveyance means, and is processed, respectively. It dries by the dryer part and the sensitive material P to which these processings of each were performed is discharged outside the plane. Let processing using this automatic processor be an art 3.

[0110] Drawing 6 is the schematic diagram of the automatic processor of the type which sensitive material P is made to flood with the processing liquid of the processing tub CD 2, and supplies other partial liquid, after supplying the partial liquid of the processing liquid for the color developments to sensitive material P through space by the processing liquid supply means CD 1. After color development processing, after bleaching fixing processing and stabilizing treatment are performed to sensitive material P, it dries and it is discharged outside the plane. Let processing using this automatic processor be an art 4.

[0111] Drawing 7 is the schematic diagram of the automatic processor which can be supplied to the emulsion side of sensitive material P through space, after mixing two kinds of processing liquid for the color developments. Let processing using this automatic processor be an art 5.

[0112] [Heating conditions] About arts 1, 2, 4, and 5, the temperature by the side of the emulsion side of sensitive

material was heated at 40 degrees C on the heating drum of a 40-degree C skin temperature.

[0113] [Processing liquid supply means] A linear supply head is used for drawing 1 and the processing liquid supply means of the auto-processor of 4, 6, and 7. This linear supply head is perpendicular to the conveyance direction of sensitive material P. The array of a feed hopper is a staggered arrangement of a bisectate. The interval of a feed hopper is 100 micrometers in the distance between edges with the maximum contiguity feed hopper. For the diameter of 100 micrometers (7.85x10 to 9 mm area 2) of a feed hopper, the processing liquid amount of supply per two is 25ml in 50ml and arts 2 and 4 at arts 1 and 5 the 5000 number of times of processing liquid supply for 1 second, and 1m of silver-halide photosensitive material.

[0114] [Sensitive material] Konica QA-A, Inc. 6 paper exposed by the usual method is processed.

[0115] [processing liquid prescription: It is] per1.

<<color development liquid - 1>>

A sodium sulfite 0.2g Screw (sulfoethyl) hydroxylamine disodium 12.0g Diethylenetriamine pentaacetic acid 5 sodium 3.0g Polyethylene-glycol #4000 10.0g Potassium carbonate 40.0g 4-amino-3-methyl-N-ethyl P-toluenesulfonic-acid sodium 10.0g - N - (beta- (methanesulfon amide))

Ethyl aniline sulfate (CD-3) 10.0g pH is adjusted to 10.0 using a potassium hydroxide or a sulfuric acid.

[0116]

<<color development liquid - 2>>

Partial liquid A Sodium sulfite 0.4g Diethylenetriamine pentaacetic acid 5 sodium 3.0g Polyethylene-glycol #4000 10.0g P-toluenesulfonic-acid sodium 20.0g CD-3 40.0g pH is adjusted to 1.5 using a potassium hydroxide or a sulfuric acid.

[0117]

Partial liquid B Diethylenetriamine pentaacetic acid 5 sodium 3.0g Polyethylene-glycol #4000 10.0g Potassium carbonate 90.0g Potassium hydroxide 8.0g pH is adjusted to 13.0 using a potassium hydroxide or a sulfuric acid.

[0118] <<bleaching fixing and stabilizing treatment process>>

Konica [Corp.] make: It carried out using the processing agent for the said processes on the processing conditions of creatine-phosphokinase-2-J1 process.

[0119] It processed on condition that the following using drawing 1 and the auto-processor of 4, 5, 6, and 7, respectively. To the art 1, it processed in color development processing-time 10 seconds using color development liquid -1. At the art 2, color development liquid -1, color development liquid -2, and water were used for Table 1 in the combination of a publication, and it processed in color development processing-time 10 seconds. In front of Table 1 and the back show the order of supply of the processing liquid for the color developments, and the interval of supply is also as given in Table 1.

[0120]

Processing condition [of the color development process of the <<art 3 >>

Processing liquid supply means Used solution Processing time Processing temperature Amount of supply (second) (degree C) (ml/m2)

CD1 (pH 1.5) Color development liquid-2 partial liquid A 0.8 40 25

CD2 (pH 13.0) Color development liquid-2 partial liquid B 9.2 40 25

KCl3.7g/l. addition, in addition the processing time here are time after flooding sensitive material with processing liquid until it floods with the following processing liquid.

[0121]

Processing condition [of the color development process of the <<art 4 >>

Processing liquid supply means Used solution Processing time Processing temperature Amount of supply (second) (degree C) (ml/m2)

CD1 (pH 1.5) Color development liquid-2 partial liquid A - - 25

CD2 (pH 13.0) Color development liquid-2 partial liquid B 9.2 40 25

0.8 seconds after supplying color development liquid-2 partial liquid A from the processing liquid supply means CD 1 through KCl3.7 g/l addition space, you made it immersed in the processing tub CD 2.

[0122] The art 5 was processed in processing-time 10 seconds in order of supply of a publication to Table 1 using color development liquid -2.

[0123] On each condition, the sample exposed in the shape of a wedge was processed, the maximum blue reflection density Dmax of the sample after processing (Y) and the maximum green reflection density Dmax (M) were measured by five places of a sample, and the greatest thing, and the maximum and the minimum difference deltaD were shown in Table 1 in it. Moreover, it took out, before the sample was immersed in the bleaching fixing tub, and the situation of a deposit of the crystal on a sensitive-material side was observed, and the following criteria estimated.

[0124] O x which is the grade which is satisfactory although **:sludge as which a sludge is not regarded although muddiness of O:liquid with which the deposit of :crystal is not seen at all is checked is checked slightly : a sludge is seen.

[0125] Moreover, the situation of the emulsion side of the sample after bleaching fixing processing, stabilizing treatment, and the processing that passed through dryness was observed, and the following criteria estimated.

[0126] O x which a problem does not have although a crack is slightly checked by O:emulsion side where a crack is not seen in :emulsion side : a remarkable crack is seen in an emulsion side.

[0127] The above result is shown in Table 1.

[0128]

[Table 1]

実験 No.	処理 方法	発色現像液		供給 間隔	Dmax(Y)		Dmax(M)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		前	後		最大	ΔD	最大	ΔD			
1	1	1	—	—	1.23	0.00	2.41	0.01	△	○	比較例
2	2	2A	2B	0.8	2.25	0.00	2.50	0.00	○	○	本発明
3	3	2A	2B	0.8	2.20	0.02	2.51	0.02	○	○	本発明
4	4	2A	2B	0.8	2.23	0.00	2.50	0.00	○	○	本発明
5	5	2A	2B	—	1.98	0.00	2.43	0.00	×	×	比較例
6	2	2A	2B	5	1.87	0.11	2.31	0.07	○	○	比較例
7	2	2A	2B	2	1.98	0.05	2.48	0.05	○	○	比較例
8	2	2A	2B	1	2.20	0.01	2.50	0.01	○	○	本発明
9	2	2A	2B	0.3	2.27	0.00	2.51	0.00	○	○	本発明
10	2	2A	2B	0.1	2.26	0.00	2.51	0.00	○	○	本発明
11	2	2A	1	0.8	2.26	0.00	2.50	0.00	○	○	本発明
12	2	1	2A	0.8	2.18	0.01	2.45	0.01	○	○	本発明
13	2	1	2B	0.8	2.15	0.01	2.44	0.01	○	○	本発明
14	2	2B	1	0.8	2.03	0.02	2.42	0.02	○	○	本発明
15	2	水	1	0.8	1.10	0.06	2.13	0.08	○	○	比較例
16	2	1	水	0.8	1.05	0.08	2.05	0.09	○	○	比較例

[0129] Thereby, that the partial liquid containing a color development chief remedy and the partial liquid containing alkali chemicals are individual, and by being supplied simultaneously substantially, sufficient picture concentration is obtained and generating and development nonuniformity of the sludge on sensitive material can be stopped.

Moreover, if liquid is supplied through space, sensitive material will not be damaged, but high concentration is obtained more by supplying alkali-chemicals content partial liquid at the end, and it is a book, respectively.

[0130] In example 2 arts 2 and 5, pH of color development liquid -2 was changed as shown in Table 2, and the interval of 0.8 seconds was vacated, it supplied with partial liquid A→ partial liquid B, and the same experiment as an example 1 was conducted. A result is shown in Table 2.

[0131]

[Table 2]

実験 N	処理 方法	発色現像液-2のpH		Dmax(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		A液	B液	最大	ΔD			
17	2	1.5	13	2.25	0.00	○	○	本発明
18	2	3	13	2.24	0.00	○	○	本発明
19	2	4	13	2.20	0.01	○	○	本発明
20	2	4	10	2.14	0.00	○	○	本発明
21	2	4	9	2.02	0.00	○	○	本発明
22	2	4	8	1.95	0.01	△	○	本発明
23	2	5	13	2.18	0.03	○	○	本発明
24	5	1.5	13	1.98	0.00	×	×	比較例

[0132] With [pH of the partial liquid with which pH of the partial liquid containing a color development chief remedy contains 4 or less and alkali chemicals by this] nine [or more], a bird clapper is known that there is little development nonuniformity and a blemish cannot be easily attached to sensitive material.

[0133] In example 3 art 2, the potassium chloride of the amount shown in the partial liquid A of color development liquid -2 in Table 3 is added. The interval of 0.8 seconds was vacated, and it supplied with partial liquid A→ partial liquid B, and processed like the example 1, the maximum blue reflection density Dmax of the sample after processing (Y) and the maximum green reflection density Dmax (M) were measured by five places of a sample, and the greatest thing, and the maximum and the minimum difference ΔD were shown in Table 3 in it.

[0134]

[Table 3]

実験 No.	発色現像液-2A の塩化物イオン濃度 (g/l)	Dmax(Y)		Dmax(M)		備考
		最大	ΔD	最大	ΔD	
25	4	2.09	0.03	2.46	0.02	本発明
26	1	2.20	0.01	2.48	0.02	本発明
27	0.1	2.25	0.00	2.50	0.00	本発明
28	0	2.25	0.00	2.50	0.00	本発明

[0135] From it, it turns out that sufficient picture concentration will be obtained from Table 3, and development nonuniformity will be effectively stopped if chloride-ion concentration is 0.1 or less g/l.

[0136] In example 4 arts 2 and 5, the concentration of the color development chief remedy of the partial liquid A of color development liquid -2 was changed as shown in Table 4, and the interval of 0.8 seconds was vacated, and it supplied with partial liquid A→ partial liquid B, and experimented like the example 1. The evaluation result of concentration, a sludge, and a crack is shown in Table 4.

[0137]

[Table 4]

実験 No.	処理 方法	発色現像液-2Aの 主薬濃度		Dmax(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		g/l	mol/l	最大	ΔD			
29	2	2	0.0046	2.03	0.03	○	○	本発明
30	2	5	0.011	2.16	0.01	○	○	本発明
31	2	30	0.069	2.22	0.00	○	○	本発明
32	2	40	0.092	2.25	0.00	○	○	本発明
33	2	50	0.11	2.21	0.00	○	○	本発明
34	2	100	0.23	2.14	0.01	○	○	本発明
35	2	200	0.46	2.10	0.01	○	○	本発明
36	2	400	0.92	2.01	0.01	○	○	本発明
37	2	450	1.03	1.99	0.03	△	○	本発明
38	5	40	0.092	1.98	0.00	×	×	比較例

[0138] From it, it turns out that sufficient picture concentration will be obtained from Table 4, and generating of development nonuniformity, a sludge, or a crack will be suppressed if the concentration of the color development chief remedy of the liquid containing a color development chief remedy is 0.005-1.00 mols/l.

[0139] In example 5 arts 2 and 5, the concentration of the potassium carbonate of the partial liquid B of color development liquid -2 was changed as shown in Table 5, and the interval of 0.8 seconds was vacated, and it supplied with partial liquid A→ partial liquid B, and experimented like the example 1. The evaluation result of concentration, a sludge, and a crack is shown in Table 5.

[0140]

[Table 5]

実験 No.	処理 方法	炭酸カリウム濃度		Dmax(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		g/l	mol/l	最大	ΔD			
39	2	10	0.072	2.04	0.03	○	○	本発明
40	2	15	0.11	2.16	0.01	○	○	本発明
41	2	50	0.36	2.23	0.00	○	○	本発明
42	2	90	0.66	2.25	0.00	○	○	本発明
43	2	160	1.16	2.24	0.00	○	○	本発明
44	2	450	3.26	2.08	0.01	○	○	本発明
45	2	500	3.62	2.01	0.03	△	○	本発明
46	5	90	0.66	1.98	0.00	×	×	比較例

[0141] From it, it turns out that sufficient picture concentration will be obtained from Table 5, and generating of

development nonuniformity, a sludge, or a crack will be suppressed if the concentration of the potassium carbonate as alkali chemicals is 0.1–3.5 mols/l.

[0142] In example 6 art 2, the color development processing time was changed as shown in Table 6, and the interval of 0.8 seconds was vacated, and it supplied with partial liquid A→ partial liquid B, and xperimented lik the example 1. The evaluation result of concentration, a sludge, and a crack is shown in Table 6.

[0143]

[Table 6]

実験 No.	発色現像時間(秒)	Dmax(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		最大	ΔD			
47	4	1.98	0.03	◎	◎	本発明
48	5	2.06	0.00	◎	◎	本発明
49	10	2.25	0.00	◎	◎	本発明
50	30	2.27	0.00	◎	◎	本発明
61	40	2.27	0.00	○	◎	本発明
52	50	2.27	0.00	△	○	本発明

[0144] From it, it turns out that sufficient picture concentration will be obtained from Table 6, and generating of development nonuniformity, a sludge, or a crack will be suppressed if the color development processing time is 5 – 45 seconds.

[0145] In example 7 art 2, the temperature of the sensitive material in color development down stream processing was changed as shown in Table 7, and the interval of 0.8 seconds was vacated, and it supplied with partial liquid A→ partial liquid B, and experimented like the example 1, and concentration, the sludge, and the crack were evaluated. Moreover, part light reflex concentration Dmin of 440nm of the unexposed section of a sample (Y) was measured, and it asked for deltaD like Dmax (Y). A result is shown in Table 7.

[0146]

[Table 7]

実験 No.	処理温度 (℃)	Dmax(Y)		Dmin(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		最大	ΔD	最大	ΔD			
53	15	2.01	0.01	0.05	0.00	◎	◎	本発明
54	20	2.10	0.00	0.06	0.00	◎	◎	本発明
55	30	2.21	0.00	0.06	0.00	◎	◎	本発明
56	40	2.25	0.00	0.06	0.00	◎	◎	本発明
57	50	2.25	0.00	0.06	0.00	◎	◎	本発明
58	70	2.27	0.01	0.07	0.00	○	◎	本発明
69	75	2.27	0.03	0.09	0.02	△	○	本発明

[0147] Picture concentration with processing temperature sufficient at 20–70 degrees C is obtained from Table 7, and it turns out that generating of fogging, development nonuniformity, a sludge, and a crack can be suppressed.

[0148]

[Effect of the Invention] According to the art of this invention, quick processing is attained, without being accompanied by the problem of the blemish of development nonuniformity, a crystal deposit, and a screen.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline block diagram of the principal part of the auto-processor used in the example.

[Drawing 2] The perspective diagram of the principal part of the auto-processor of drawing 1 .

[Drawing 3] The perspective diagram near the feed-hopper dryness prevention means of the auto-processor of drawing 1 .

[Drawing 4] The outline block diagram of the principal part of the auto-processor which has two development meanses.

[Drawing 5] The schematic diagram of the processing tank part of the automatic processor for immersing development which can supply two kinds of processing liquid for the color developments.

[Drawing 6] Another side is the schematic diagram of the color development section of the automatic processor with which one side immerses for it and supplies two kinds of processing liquid for the color developments through space.

[Drawing 7] The schematic diagram of the automatic processor which can be supplied to the emulsion side of sensitive material through space after mixing two kinds of processing liquid for the color developments.

[Description of Notations]

10 Heating Means

11 Heating Drum

30 Second Heating Means

33 Heating Belt

50 Development Means

51 First Processing Liquid Container

52 Processing Liquid Supply Means

54 Circulating Pump

55 Filter

56 Second Processing Liquid Container

57 Rotator

70 Sensitive-Material Detection Means

80 Feed-Hopper Dryness Prevention Means

[Translation done.]

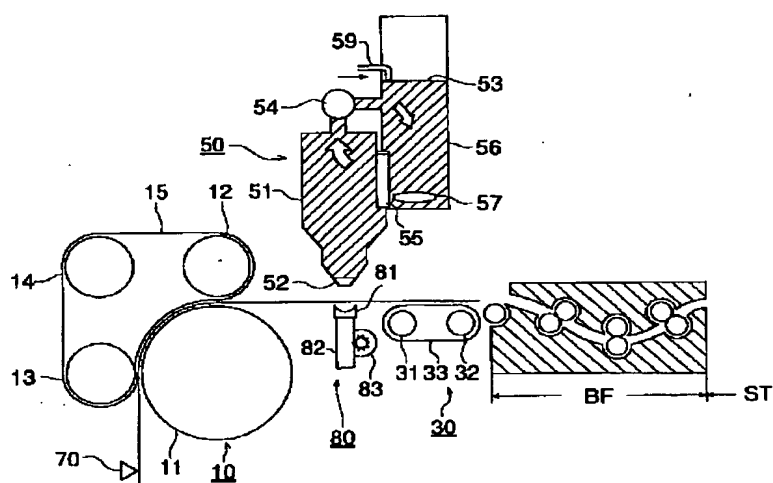
*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

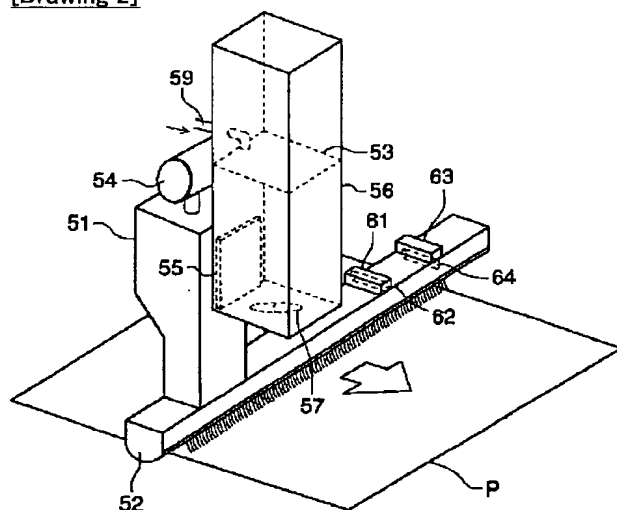
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

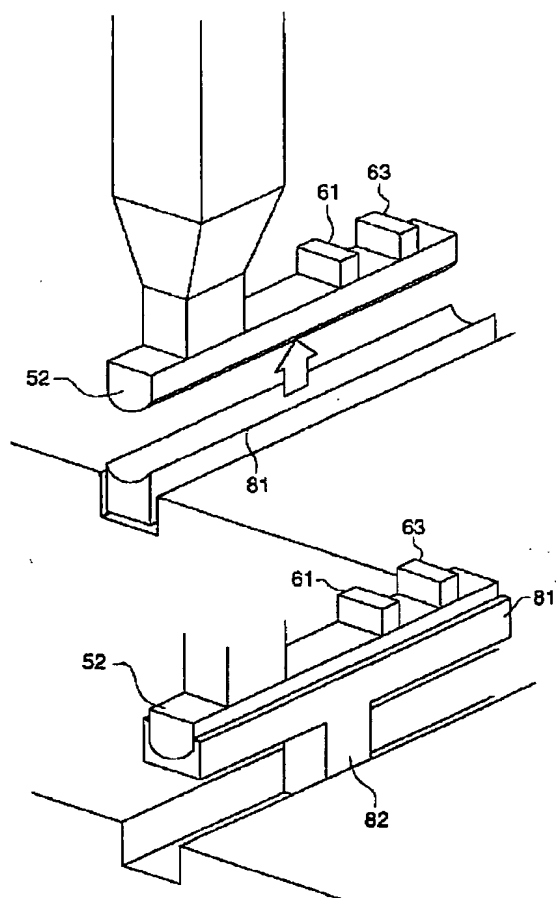
[Drawing 1]



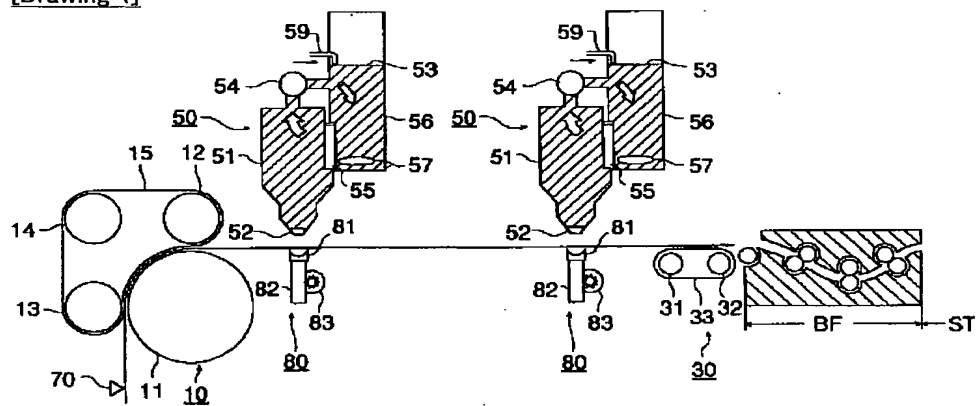
[Drawing 2]



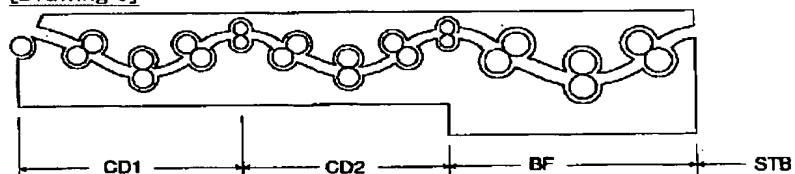
[Drawing 3]



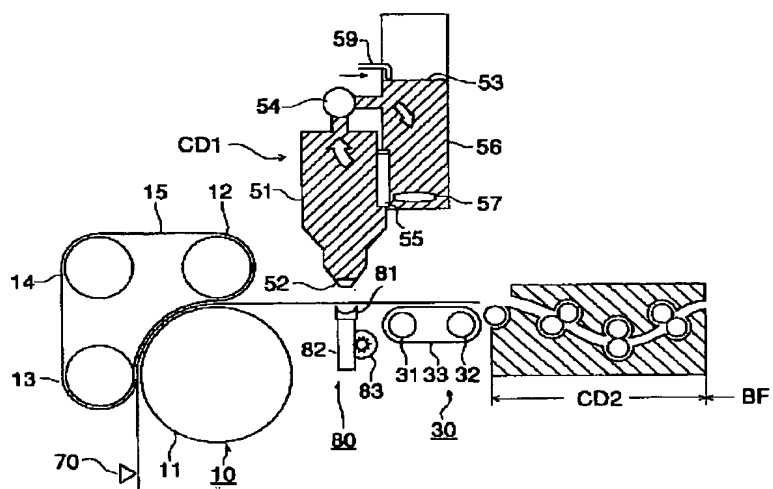
[Drawing 4]



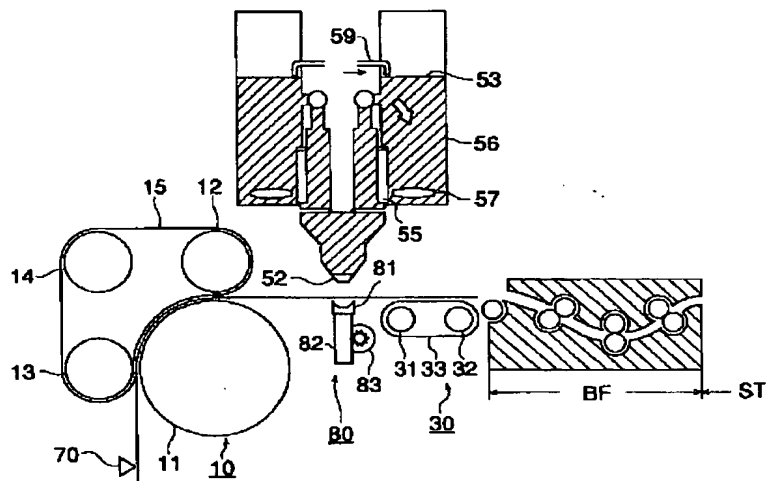
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90579

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/407		G 0 3 C	7/407
	7/44			7/44
G 0 3 D	5/06		G 0 3 D	5/06

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平7-247869

(22) 出願日 平成7年(1995)9月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中花田 孝

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 上田 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小林 弘明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

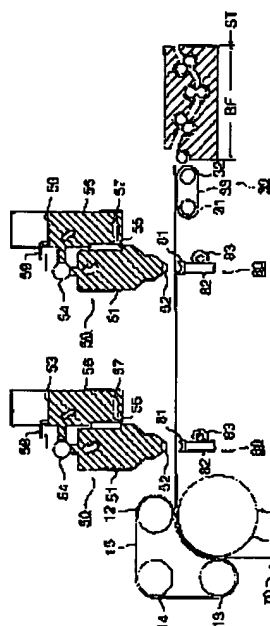
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 現像ムラや結晶析出、空気酸化の問題を伴わずに発色現像主薬が高濃度化された処理液を用いてハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理を迅速化する。

【構成】 発色現像用処理液が発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、該2溶液をハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に個別かつ実質的に同時に供給するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。



(2)

特開平9-90579

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発色現像用処理液が発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、該2溶液をハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に個別かつ実質的に同時に供給することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項2】 前記発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液を、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に空間を介して供給することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項3】 前記アルカリ剤を含有する部分液のpHが9以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 前記発色現像主薬を含有する部分液のpHが4以下であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項5】 前記アルカリ剤を含有する部分液のアルカリ剤の濃度が0.1～3.5モル/lであることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項6】 前記発色現像主薬を含有する部分液の該主薬の濃度が0.005～1.00モル/lであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項7】 前記発色現像主薬を含有する部分液がハロゲン化物イオンを実質的に含有しないことを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項8】 発色現像処理工程を感光材料が通過する時間が5～45秒であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項9】 発色現像用処理液の複数の部分液のうちアルカリ剤を含有する部分液を発色現像処理工程において最後にハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に供給することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項10】 20～70℃で処理することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関し、詳しくは迅速処理可能で現像ムラ、画面上の傷及び処理液の酸化劣化が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、感光材料とも言う。）の処理の迅速化に対する要請は止まる所を知らず、現像性・定着性に優れたハロゲン化銀粒子、反応速度に優れたカプラー、活性な処理液等様々な技術が提案・検討されて来たが、これらの技術による迅速化も頭打ちの感がある。

【0003】 例えば発色現像においては、感光材料が現像液と接すると、現像液は感光材料の表面から内部へと浸透していくため、下層になる程現像の開始が遅くなる。加えて発色現像主薬が上層での現像反応により消費されて、下層まで主薬が到達するのが更に遅れるとともに、上層の現像反応に伴う現像抑制物質が下層に浸透して来て現像を遅らせる、という本質的な問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 発色現像主薬の下層に対する浸透性を向上させるには、現像液中の主薬の濃度を高めてより濃度勾配を大きくすることが挙げられるが、現在用いられている現像液系では主薬の溶解度がそれほど大きくないために結晶析出して感光材料の乳剤面の傷を招いたり、高濃度化により空気酸化されやすくなるという問題があって、有効な解決手段とはならない。

【0005】 特開平6-324455号にはインクジェット方式のレドックス増幅処理が記載されており、これによれば現像液が密閉性の良い容器に収容されるため発色現像主薬の空気酸化を防止することはできるが、この方式の処理では現像液を感光材料に極めて少量しか供給できないために通常の感光材料の処理に適応しても処理の迅速化には至らない。そこで、この方法を用いて発色現像主薬の濃度を高めて発色現像処理することを試みたが、現像ムラが発生してしまい実用に供せないことも判明した。

【0006】 特開平2-203338号には、現像液を発色現像主薬を含有する処理液とアルカリ剤を含有する処理液に分離して、まず発色現像主薬を浸透させてからアルカリ剤を供給することにより、上述の主薬の浸透性・主薬の上層での消費・抑制物質による抑制の問題を解消して迅速化を図ることが記載されている。しかしながらこの方法ではアルカリ剤が供給されて初めて現像反応が開始するので、2工程で処理することが迅速化の限界となり、又、浸漬処理ではアルカリ剤処理槽中に発色現像主薬処理液が持ち込まれるためアルカリ剤処理液の保存性が劣る、処理槽の数が多くなるので自動現像機が大きくなる等の問題もある。

【0007】 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、現像ムラや結晶析出、空気酸化の問題を伴わずに発色現像主薬が高濃度化された処理液を用いてハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理を迅速化することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、発

(3)

特開平9-90579

3

色現像用処理液が発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液の少なくとも2溶液からなり、該2溶液をハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に個別かつ実質的に同時に供給するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法、前記発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液を、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に空間を介して供給すること、前記アルカリ剤を含有する部分液のpHが9以上であること、前記発色現像主薬を含有する部分液のpHが4以下であること、前記アルカリ剤を含有する部分液のアルカリ剤の濃度が0.1～3.5モル/lであること、前記発色現像主薬を含有する部分液の該主薬の濃度が0.005～1.00モル/lであること、前記発色現像主薬を含有する部分液がハロゲン化物イオンを実質的に含有しないこと、発色現像処理工程を感光材料が通過する時間が5～45秒であること、発色現像用処理液の複数の部分液のうちアルカリ剤を含有する部分液を発色現像処理工程において最後にハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像形成面に供給すること、20 0～70℃で処理すること、により達成される。

【0009】即ち本発明者は、現像液を発色現像主薬を含有する部分液とアルカリ剤を含有する部分液に分離して前者のpHを低く設定すれば、主薬の溶解度を高めて高濃度化が可能であることに着目し、両方の液を高濃度化して同時に感光材料の画像形成面に供給すれば、両者はすぐには混合せず個別に感光材料中に浸透しながら混合しつつ現像反応が起こって、主薬の上層での消費を抑え下層での現像を促進できると考え本発明に至ったものである。また実質的に同時に供給する手段として空間を介して供給する方式を採用すれば、画素毎に所定量の同21 処理液を精度良く同時に供給可能で、処理液も密閉容器に収容されて保存性も保証され有利である。

【0010】尚、米国特許第5,121,131号にも現像後の感光材料に酸化液をインクジェット方式で噴霧して処理することが記載されているが、本発明の発色現像に関する考え方を示唆するものではない。

【0011】以下、本発明を項目毎に詳述する。

【0012】〔ハロゲン化銀写真感光材料〕本発明の処理方法で処理される感光材料の例としては、塩化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料や、沃臭化銀又は臭化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が挙げられる。

【0013】〔処理液供給〕本発明は、複数の部分液から構成される処理液のうち発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を含有する部分液を感光材料の画像形成面に個別かつ実質的に同時に供給することを特徴とするが、その際空間を介して供給することが好ましい。

【0014】本発明において、実質的に同時に供給するとは、前記2つの部分液の供給間隔が1秒以下であることを言い、好ましくは0.3秒以下である。

4

【0015】また空間を介するとは、通常の自動現像機での処理の様な、感光材料を処理液の浴に完全に浸漬させる形態ではなく、処理液を感光材料の画像形成面まで飛翔させたり、カーテンコーターやスポンジを用いて処理液を塗布したりすることを言う。

【0016】具体的な処理液供給手段としては、処理液を感光材料に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段や、カーテンコータの様に、感光材料に空間を介して処理液を塗布する処理液塗布手段等が挙げられる。処理液を感光材料に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、インクジェットプリンタのインクジェットヘッド部と同様の構造のものや特開平6-324455号に記載の構造のもの等の様に、処理液を感光材料に空間を介して処理液飛翔手段において圧力を発生させて能動的に飛翔させるものや、スプレーバーの様に、処理液を感光材料に空間を介して処理液飛翔手段にかかる液圧力により飛翔させるもの等が挙げられる。インクジェットプリンタのインクジェットヘッド部と同様の構造のものによる処理液を感光材料に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、振動により処理液を供給するものや、突沸により処理液を供給するもの等が挙げられ、処理液供給量を制御しうるし、感光材料の処理位置をも選択し得るので好ましい。

【0017】空間を介して供給する部分液は、供給位置に応じて量を増減してもよい。

【0018】又、処理液供給手段としては、線状の供給ヘッドから処理液を感光材料に空間を介して供給するものでも、面状の供給ヘッドから処理液を感光材料に空間を介して供給するものでも、点状の供給ヘッドから処理液を感光材料に空間を介して供給するものでも、その他の方法でもよい。又、感光材料がシートの場合、感光材料の大きさに相当する面状の供給ヘッドを用いて、感光材料と供給ヘッドとの位置関係が固定されている状態で、供給ヘッドから処理液を感光材料に空間を介して供給してもよいが、供給ヘッドと感光材料との位置関係をずらしながら、供給ヘッドから処理液を感光材料に空間を介して供給する方が、供給ヘッドが小さくても感光材料に処理液を十分に供給でき好ましい。又、線状の供給ヘッドを用いる場合は、供給ヘッドが移動してもよいが、迅速に処理液を感光材料に供給するために、線状の供給ヘッドに対して、線状の供給ヘッドと平行方向以外に感光材料を移動させることが好ましい。特に、処理時間を一定にするために、感光材料を線状の供給ヘッドと垂直方向に移動させることが好ましい。

【0019】本発明での供給量は、空間を介する場合には直接乳剤面に供給される処理液量のことであり、感光材料を浸漬させて処理液を供給する場合には補充剤の補充量を指す。

【0020】〔加熱手段〕本発明においては、20～70℃で発色現像主薬を含有する部分液及びアルカリ剤を

(4)

特開平9-90579

5

含有する部分液を感光材料の画像形成面に個別かつ実質的に同時に供給して処理することが好ましい。更に好ましくは30～50℃で処理することである。

【0021】感光材料を加熱する加熱手段としては、熱ドラムや熱ベルト等の感光材料と接触して伝導により加熱する伝導加熱手段や、ドライヤー等の対流により加熱する対流加熱手段や、赤外線や高周波の電磁波などの放射により加熱する放射加熱手段等が挙げられる。

【0022】又、加熱手段が加熱する先にハロゲン化銀写真感光材料が存在するときに、前記加熱手段が加熱するように制御する加熱制御手段を有することが、不要な加熱を防止でき好ましい。これは、ハロゲン化銀写真感光材料を所定の搬送速度で搬送する搬送手段と、加熱手段が加熱する先よりも前記搬送手段の搬送方向上流側の所定位置の前記ハロゲン化銀写真感光材料の存在を検出する感材検出手段とを有し、前記感材検出手段の検出に基づき、前記加熱制御手段が制御することにより達成できる。この場合の制御は、前記感材検出手段が前記所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の非存在から存在を検出してから所定時間経過後から前記感材検出手段が前記所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の存在から非存在 20 を検出してから所定時間経過後まで、前記加熱手段が所定の加熱をするように制御することが好ましい。

【0023】【発色現像処理工程】本発明で発色現像処理液は、感光材料の現像反応に寄与し得る能力を持つ化合物。例えば発色現像主薬、アルカリ剤等を含有する全ての部分液を指す。例えば、界面活性剤、発色現像主薬の可溶化剤、保溼剤等を含む水溶液、水等も含む。本発明では発色現像主薬を含む部分液とアルカリ剤を含む部分液の少なくとも2つからなるが、発色現像主薬とアルカリ剤を同時に含む液があっても良い。又、本発明の発色現像主薬を含有する部分液は、ハロゲン化物イオンを 30 実質的に含有しないのが好ましく、この「実質的に含有しない」はハロゲン化物イオンの濃度が0.1g/l以下を指す。

【0024】発色現像主薬を含む部分液のpHは4以下であることが好ましく、更に好ましくは2以下である。一方、アルカリ剤を含む部分液のpHは9以上であることが好ましく、更に好ましくは10以上である。

【0025】本発明で発色現像処理工程は、感光材料に 40 最初の発色現像用の部分液を供給してから、次の工程の処理液（例えば、漂白定着液、漂白液、停止液等）を供給するまで、又は次の工程の処理液に浸漬するまでのこ

6

とを言う。また発色現像処理工程を通過する時間は、感光材料に最初の発色現像用の部分液を供給してから次の工程の処理液を供給するまで、又は次の工程の処理液に浸漬するまでの時間で、5～45秒程度、好ましくは5～20秒である。発色現像処理工程の処理温度は20～70℃であることが好ましいが、より好ましくは30～50℃である。

【0026】発色現像主薬を含有する部分液とアルカリ剤を含有する部分液の供給量の比は、一方が他方に対して100倍以内の容量であることが好ましく、より好ましくは10倍以内、更には2倍以内である。それぞれが供給される量は感光材料1m²当たり5～150ml程度、好ましくは10～100ml、更には10～50mlであり、全処理液の合計供給量は感光材料1m²当たり10～300ml程度、好ましくは10～100ml、更には20～60mlである。

【0027】発色現像用処理液の供給は感光材料への露光量に比例させることが好ましいが、必ずしも比例させなくてもよい。また各部分液の供給の組み合わせとして好ましくは以下の例が挙げられる。この水には界面活性剤が含まれていてもよい。

【0028】(1) 発色現像主薬含有液とアルカリ剤含有液

(2) 発色現像主薬含有液とアルカリ剤及び発色現像主薬含有液

(3) 水—発色現像主薬含有液とアルカリ剤含有液

(4) 水—発色現像主薬含有液とアルカリ剤及び発色現像主薬含有液

発色現像主薬は、水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物であることが好ましい。前記水溶性基が、p-フェニレンジアミン系化合物のアミノ基又はベンゼン核上に少なくとも1つ有るものが挙げられ、具体的水溶性基としては—(CH₂)_n—CH₂OH、—(CH₂)_n—NH₂SO₃—(CH₂)_nCH₃、—(CH₂)_n—O—(CH₂)_n—CH₃、—(CH₂CH₂O)_n—C_nH_{2n+1}、...、(m及びnはそれぞれ0以上の整数を表す。)—COOH基、—SO₃H基等が好ましいものとして挙げられる。

【0029】この様な発色現像主薬で好ましく用いられる具体的化合物の例としては、下記(C-1)～(C-18)が挙げられる。

【0030】

【化1】

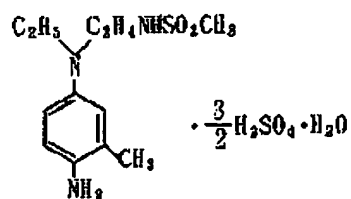
(5)

特開平9-90579

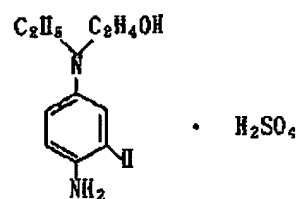
8

7
[例示発色現象主薬]

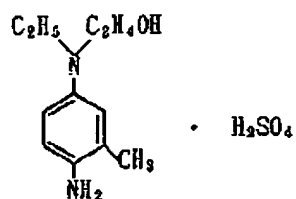
(C-1)



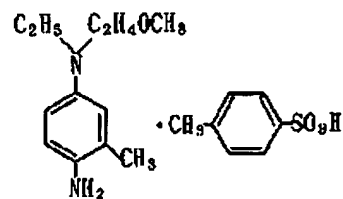
(C-2)



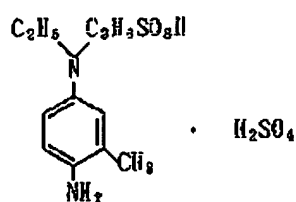
(C-3)



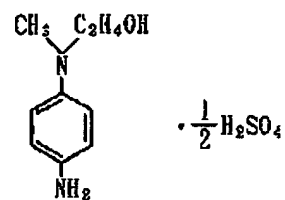
(C-4)



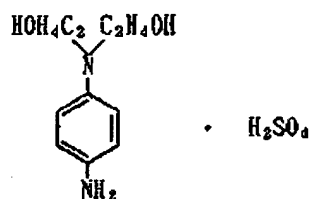
(C-5)



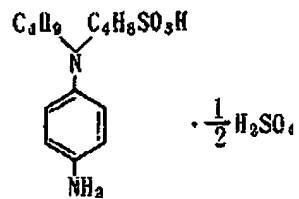
(C-6)



(C-7)



(C-8)



[0031]

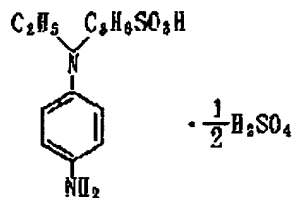
40 [化2]

(5)

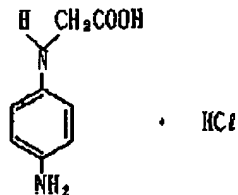
特開平9-90579

10

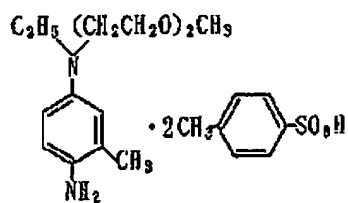
(C-9)



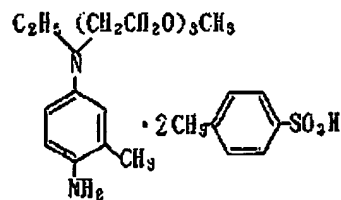
(C-10)



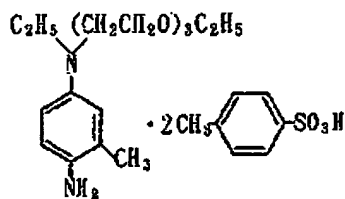
(C-11)



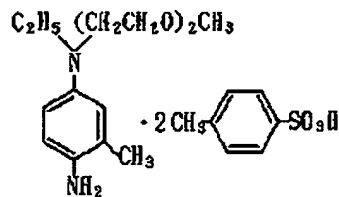
(C-12)



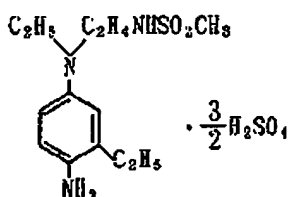
(C-13)



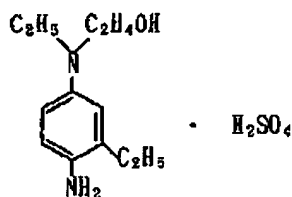
(C-14)



(C-15)

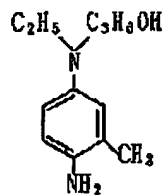


(C-16)



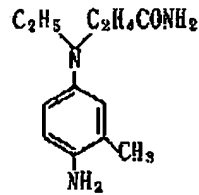
【0032】

(C-17)



* * 【化3】

(C-18)



【0033】これらの化合物のうち好ましいものは(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-15)、(C-17)及び(C-18)である。

【0034】その他に好ましく用いられる発色現像主薬は、下記一般式【P】で表される水溶性基を有するパラフェニレンジアミン系発色現像主薬である。

(7)

特開平9-90579

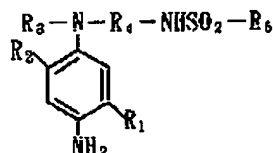
11

12

【0035】

【化4】

一般式【P】



【0036】（一般式【P】において、 R_1 、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はア

*シルアミノ基を表す。 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキレン基を表す。 R_3 は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表す。）

これらの具体的化合物の例としては、下記の化合物（C-19）～（C-35）が挙げられる。これらの化合物を一般式【P】の R_1 、 R_2 の具体的な基を示すことで示す。

【0037】

【化5】

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
C-19	-H	-H	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₃
C-20	-NHCOCH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-21	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₃
C-22	-CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-23	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₂ CH ₃
C-24	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₃
C-25	-O-CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH(-CH ₃)CH ₂ -	-CH ₃
C-26	-NHCOCH ₃	-H	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-27	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₃
C-28	-H	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂
C-29	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ Cl
C-30	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -NHCO-CH ₃
C-31	-CH ₂ CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₃
C-32	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃
C-33	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-34	-Cl	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃
C-35	-O-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH(-CH ₃)-	-CH ₃

【0038】上記例示化合物のうち好ましくは、（C-20）、（C-27）、（C-29）、（C-30）、（C-33）であり、全ての例示化合物の中で最も好ましくは（C-1）である。又、一般式【P】の化合物は、特開平4-37198号に記載の方法に準じて合成できる。上記発色現像主薬は通常、塩酸塩、硫酸塩、p

ートルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いられる。

【0039】又、前記発色現像主薬は単独で或いは二種以上併用して、また所望により白黒現像主薬例えばフェニドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドンやメトール等と併用して用いてもよい。

50

(8)

特開平9-90579

13

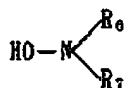
【0040】パラフェニレンジアミン系発色現像主薬を含有する液の主薬の濃度は0.005~1.00モル/l程度、好ましくは0.01~0.25モル/l、更には0.06~0.13モル/lである。該濃度が0.05モル/l以上の場合、液のpHは主薬の溶解性の点から4以下が好ましく、更にはpH2以下である。又、該濃度が0.25モル/l以上の場合、pHが2以下であることが好ましい。

【0041】発色現像用処理液中に下記一般式〔H〕又は〔B〕で示される化合物を含有することが、写真性能的に安定で未露光部に生じるカブリも少ないという利点がある。

【0042】

〔化6〕

一般式〔H〕

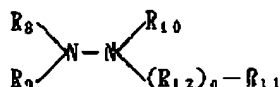


【0043】一般式〔H〕において、 R_6 及び R_7 は同時に水素原子ではないそれぞれアルキル基、アリール基、 $\text{R}'-\text{CO}-$ 基又は水素原子を表すが、 R_6 及び R_7 で表されるアルキル基は、同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1~3のアルキル基が好ましい。更にこれらアルキル基はカルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、又は水酸基を有してもよい。 R' はアルコキシ基、アルキル基又はアリール基を表す。 R_6 、 R_7 及び R' のアルキル基及びアリール基は置換基を有するものも含み、又、 R_6 及び R_7 は結合して環を構成してもよく、例えばピペリジン、ピリジン、トリアジンやモルホリンの如き複素環を構成してもよい。

【0044】

〔化7〕

一般式〔B〕



【0045】一般式〔B〕において、 R_8 、 R_9 、 R_{10} は水素原子、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_{11} はヒドロキシ基、ヒドロキシアミノ基、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、アミノ基を表す。ヘテロ環基としては、5~6員環であり、C、H、O、N、S及びハロゲン原子から構成され飽和でも不飽和でもよい。 R_{12} は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{C}(=\text{NH})-$ から選ばれる2個の基を表し、 n は0又は1である。特に $n=0$ の時 R_{11} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基から選ばれる基を表し、 R_{10} と R_{11} は共同してヘテロ環基を形成

14

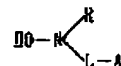
してもよい。

【0046】一般式〔H〕の化合物のうち、下記一般式〔D〕で示される化合物が特に好ましい。

【0047】

〔化8〕

一般式〔D〕



【0048】（一般式〔D〕において、 L はアルキレン基を表し、 A はカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、 R は水素原子又はアルキル基を表す。 L 、 A 、 R はいずれも、直鎖も分岐鎖も含み、無置換でも置換されていてもよい。 L と R が連結して環を形成してもよい。）一般式〔D〕で示される化合物について更に詳細に説明する。式中、 L は炭素数1~10の直鎖または分岐鎖の置換してもよいアルキレン基を表し、炭素数1~5が好ましい。具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン等の基が好ましい例として挙げられる。置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシル基、アルキル置換してもよいアンモニオ基を表し、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシル基が好ましい例として挙げられる。 A はカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシル基、又は、アルキル置換してもよいアミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシル基、ホスホノ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基が好ましい例として挙げられる。 $-\text{L}-\text{A}$ の例として、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基、ヒドロキシエチル基を好ましい例として挙げる事ができ、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基を特に好ましい例として挙げる事ができる。 R は水素原子、炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の置換してもよいアルキル基を表し、炭素数1~5が好ましい。置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシル基、又は、アルキル置換してもよいアミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表す。置換基は二つ以上あってもよい。 R として水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい例として挙げる事ができ、水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエ

(9)

特開平9-90579

15

16

チル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホノ
メチル基、ホスホノエチル基が特に好ましい例として挙
げることができる。LとRが連結して環を形成してもよ
い。

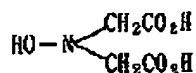
* ち、その代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらの
化合物に限定されるものではない。

【0050】

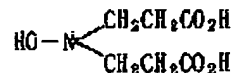
【化9】

【0049】次に一般式(D)で表される化合物のう *

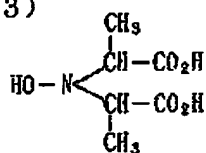
D-(1)



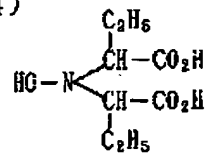
D-(2)



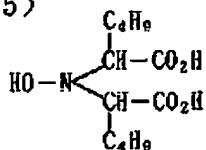
D-(3)



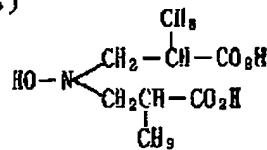
D-(4)



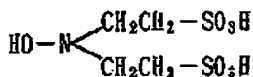
D-(5)



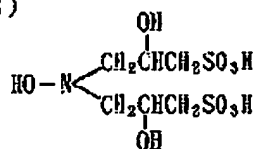
D-(6)



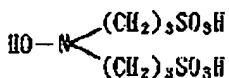
D-(7)



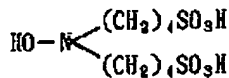
D-(8)



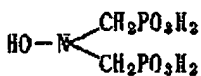
D-(9)



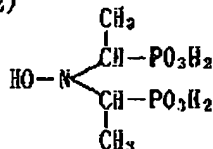
D-(10)



D-(11)



D-(12)

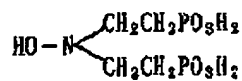


【0051】

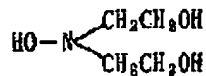
【化10】

(10)

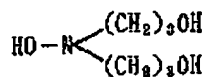
特開平9-90579

¹⁷
D-(13)


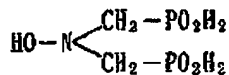
D-(14)

¹⁸

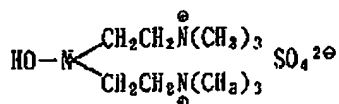
D-(15)



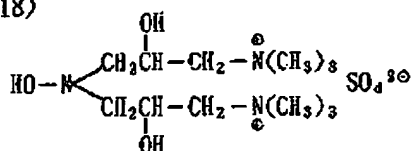
D-(16)



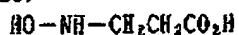
D-(17)



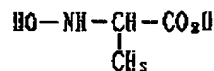
D-(18)

D-(19) $\text{HO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

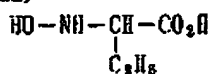
D-(20)



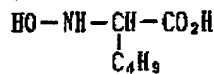
D-(21)



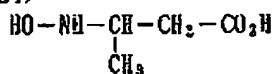
D-(22)



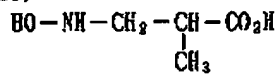
D-(23)



D-(24)



D-(25)



[0052]

[化11]

(11)

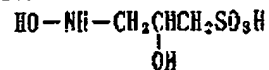
特開平9-90579

19

20

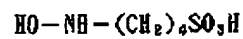
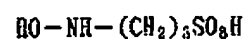
D-(26)

D-(27)



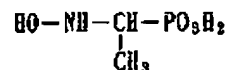
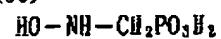
D-(28)

D-(29)



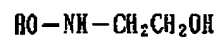
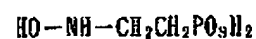
D-(30)

D-(31)



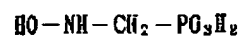
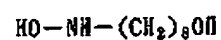
D-(32)

D-(33)

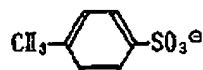


D-(34)

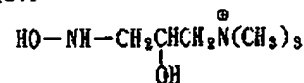
D-(35)



D-(36)

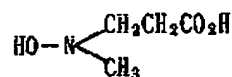


D-(37)



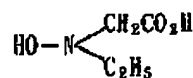
D-(38)

D-(39)



D-(40)

D-(41)



[0053]

[化12]

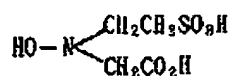
(12)

特開平9-90579

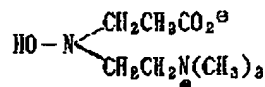
21

22

D-(42)



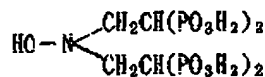
D-(43)



D-(44)



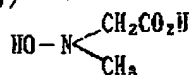
D-(45)



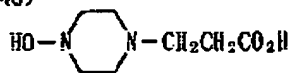
D-(46)



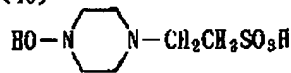
D-(47)



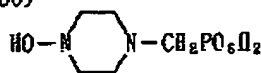
D-(48)



D-(49)



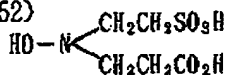
D-(50)



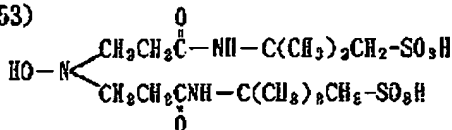
D-(51)



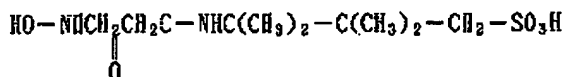
D-(52)



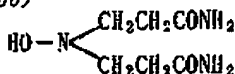
D-(53)



D-(54)



D-(55)



【0054】これら一般式【H】又は一般式【B】で示される化合物は、過剰遊離のアミン、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の形で用いられる。

【0055】染色現像用処理液には、緩衝剤として亜硫酸塩を用いることができる。該亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等が挙げられる。亜硫酸塩は染色現像主薬と同じ部分液に含まれるのが望ましいが、そうでなくてもよい。亜硫酸塩の濃度は $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル/l が好ましい。

【0056】染色現像用処理液には、緩衝剤を用いることができ、緩衝剤としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）が好ましい。

(13)

特開平9-90579

23

24

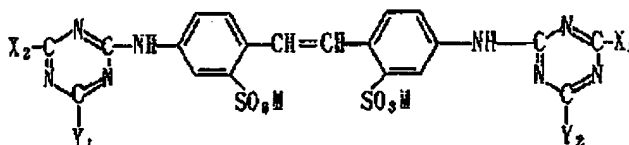
【0057】発色現像用処理液にはアルカリ剤が用いられ、アルカリ剤としては前記の緩衝剤の他に水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ剤の濃度は0.1～3.5モル/1程度、好ましくは0.3～1.2モル/1である。温度や他の溶質の影響でアルカリ剤があまり溶解しない場合は溶解可能な量の範囲で使用する事が好ましい。

【0058】発色現像用処理液には、現像促進剤を用いることができ、現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキシサイド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドロジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類等を必要に応じて添加することができる。

【0059】発色現像用処理液はベンジルアルコールを実質的に含有しないのが好ましい。

【0060】発色現像用処理液には、カブリ防止等の目的で塩素イオン及び臭素イオンを添加することができ *

一般式 [E]



【0063】上式において、X₁、X₂、Y₁及びY₂は各々水酸基、塩素又は臭素等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、

【0064】

【化14】



【0065】又は-OR₁₃を表す。ここでR₁₃及びR₁₄は各々水素原子、アルキル基（置換体を含む）、又はアリール基（置換体を含む）を、R₁₅及びR₁₆はアルキレン基（置換体を含む）を、R₁₇は水素原子、アルキル基（置換体を含む）又はアリール基（置換体を含む）を表し、Mはカチオンを表す。

【0066】更に又、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0067】また発色現像用処理液には、下記一般式【K-I】～【K-V】で示されるキレート剤が添加さ

*る。発色現像液に直接添加される場合、塩素イオン供給物質として、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、ニッケル、マグネシウム、マンガン、カルシウム又はカドミウムの塩化物が挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム、塩化カリウムである。又、発色現像液に添加される蛍光増白剤の対塩の形態で供給されてもよい。臭素イオンの供給物質として、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、カドミウム、セリウム又はタリウムの臭化物が挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム、臭化ナトリウムである。これらのハロゲンイオンの含有量はたかだか0.02モル/1、好ましくは0.001モル/1以下であるが、実質的に含有されないことが最も好ましい。

【0061】発色現像用処理液にはトリアジニルスチルベン系蛍光増白剤を含有させることが好ましく、具体的には下記一般式【E】で示される化合物が好ましい。

【0062】

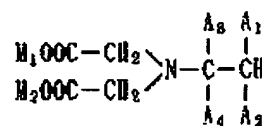
【化13】

れることが好ましい。

【0068】

【化15】

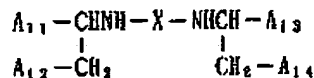
一般式 [K-I]



【0069】

【化16】

一般式 [K-II]



【0070】

【化17】

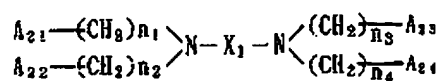
(14)

特開平9-90579

25

26

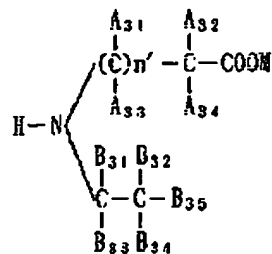
一般式 [K - III]



[0071]

* * [化18]

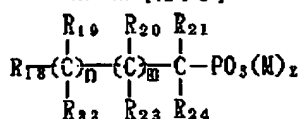
一般式 [K - IV]



[0072]

* * [化19]

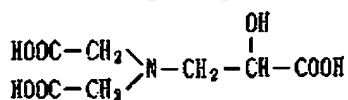
一般式 [K - V]



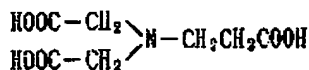
[0073]

* * [化20]

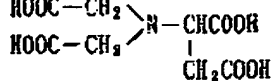
K - I - 1



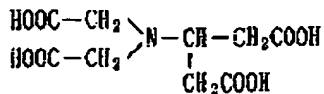
K - I - 2



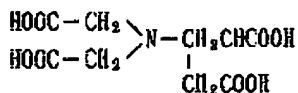
K - I - 3



K - I - 4



K - I - 5



(15)

特開平9-90579

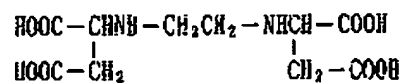
27

28

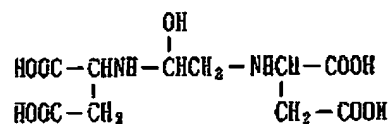
【0074】

* * 【化21】

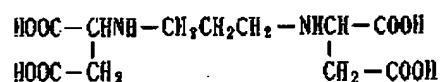
K - II - 1



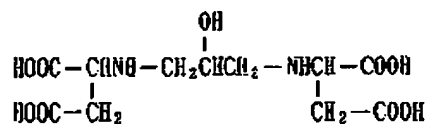
K - II - 2



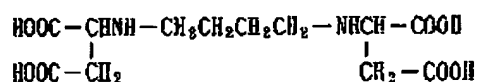
K - II - 3



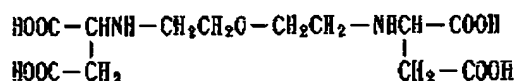
K - II - 4



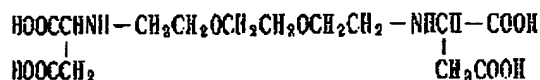
K - II - 5



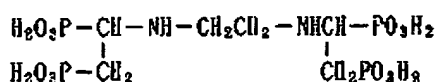
K - II - 6



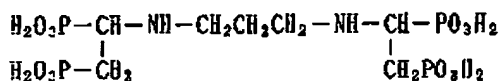
K - II - 7



K - II - 8



K - II - 9

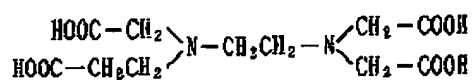


【0075】

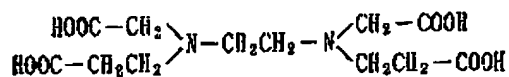
【化22】

(15)

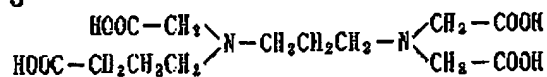
特開平9-90579

29
K - III - 1

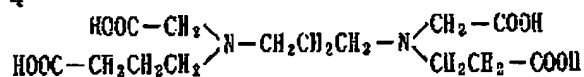
K - III - 2



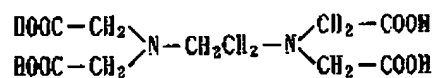
K - III - 3



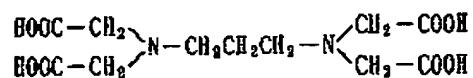
K - III - 4



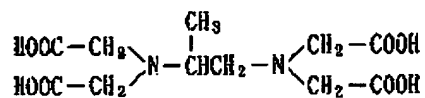
K - III - 5



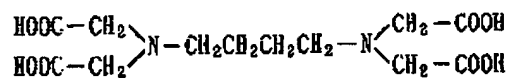
K - III - 6



K - III - 7



K - III - 8

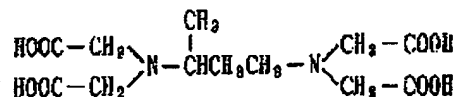


[0076]

[化23]

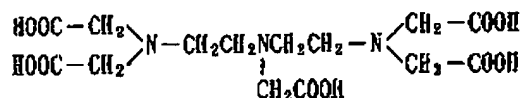
(17)

特開平9-90579

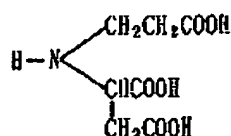
31
K-III-9

32

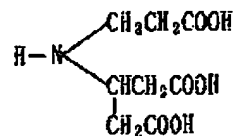
K-III-10



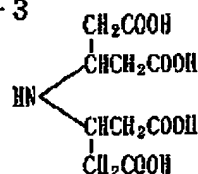
K-IV-1



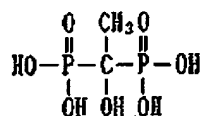
K-IV-2



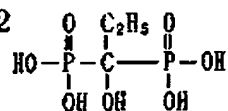
K-IV-3



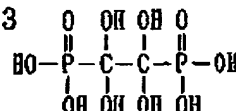
K-V-1



K-V-2



K-V-3



【0077】これらキレート剤の中でも、とりわけ、K-I-2、K-II-1、K-II-5、K-III-10、K-IV-1、K-V-1が好ましく用いられる。

【0078】更にまた発色現像処理液にはアニオン、カチオン、両性、ノニオンの各界面活性剤を含有させることができるし、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加してもよい。

【0079】〔漂白処理〕漂白処理液には少なくとも1種のアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を含有することが好ましい。異なる2種以上のアミノポリカル

ボン酸第2鉄錯体・含水塩を混合して使用しても良い。

【0080】アミノポリカルボン酸第2鉄錯体としては、以下に示すアミノポリカルボン酸の遊離酸（下記一般式〔1〕で示される化合物）の鉄錯体の形として用いられることが好ましく、前記第2鉄錯体とアミノポリカルボン酸の遊離酸とを併用することが更に好ましい。特に好ましいのは、前記第2鉄錯体と、それを構成しているのと同種のアミノポリカルボン酸の遊離酸とを併用することである。又、アミノポリカルボン酸第2鉄錯体含水塩はカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等として用いることができ、アミノポリカルボン酸の遊離酸

(18)

特開平9-90579

33

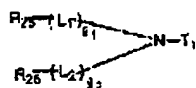
34

は、遊離の酸、カリウム塩、ナトリウム塩等として用いることができる。

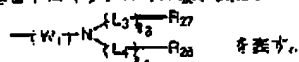
*【0081】

*【化24】

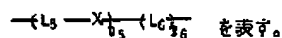
一般式【1】



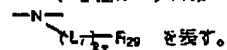
式中、 T_1 は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、置換されていても無置換であってもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、ヒドロキサム酸基ヒドロキシアルキル基、又は、



W_1 は、置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アラルキレン基、又は、



X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、2個のヘテロ環、又は、



【0082】 $R_{15} \sim R_{25}$ は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、ヒドロキサム基を表し、 $R_{21} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つはカルボキシ基である。

【0083】 $L_1 \sim L_4$ は置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアラルキレン基を表す。!

$i_1 \sim i_4$ は、0～6の整数を表す。ただし、 $i_1 \sim i_4$ が同時に0になることはない。

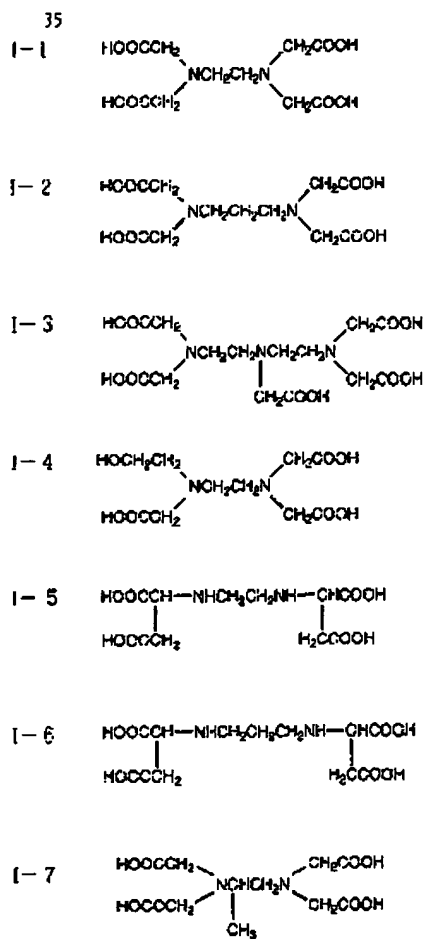
【0084】アミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を構成する一般式【1】で示されるアミノポリカルボン酸（例示化合物1類）の具体的例示化合物を下記に示す。

【0085】

【化25】

(19)

特開平9-90579

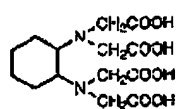


[0086]

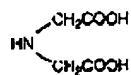
30 [化26]

(20)

特開平9-90579

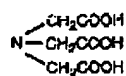
37
I-8

I-9

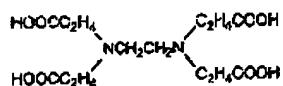


38

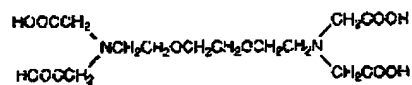
I-10



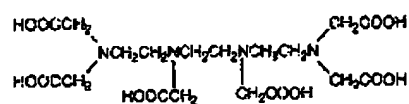
I-11



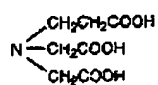
I-12



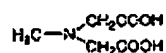
I-13



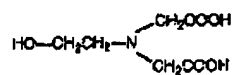
I-14



I-15



I-16



[0087]

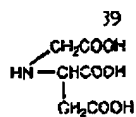
[化27]

(21)

特開平9-90579

49

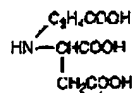
I-17



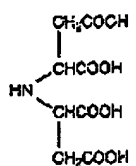
[0088]

[化28]

I-18

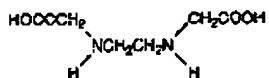


I-19

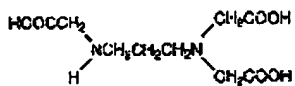


10

I-20

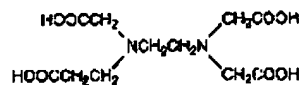


I-21



20

I-22



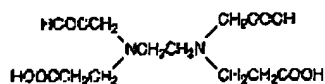
(22)

特開平9-90579

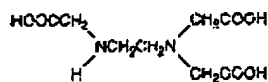
41

42

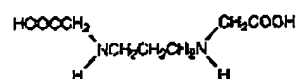
I-23



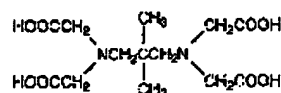
I-24



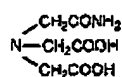
I-25



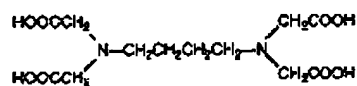
I-26



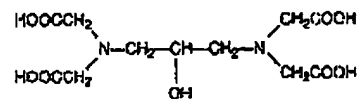
I-27



I-28



I-29



【0089】好ましい化合物としては、(I-1)～(I-8)、(I-12)、(I-14)～(I-20)、(I-22)、(I-23)、(I-27)が挙げられ、特に好ましい化合物としては、(I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-6)、(I-12)、(I-14)、(I-15)、(I-17)が挙げられ

る。

【0090】アミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩（例示化合物II類）の具体的例示化合物を下記に示す。

【0091】

【化29】

(23)

特開平9-90579

43

44

アミノカホン酸 Fe(II)錯体 例示化合物I類			アミノカホン酸 Fe(II)錯体の好ましい結晶水の数
記号	アミノカホン酸 (例示化合物I類)	対カチオン	Fe 1 molに対する結晶水のモル数
II-1	I-1	Na ⁺	3
II-2	•	K ⁺	2
II-3	•	NH ₄ ⁺	2
II-4	I-2	Na ⁺	3
II-5	•	K ⁺	1
II-6	•	NH ₄ ⁺	1
II-7	I-3	K ⁺ , H ⁺	1
II-8	•	NH ₄ ⁺ , H ⁺	1
II-9	I-5	K ⁺	1
II-10	•	NH ₄ ⁺	1
II-11	I-14	—	2
II-12	I-20	K ⁺	1
II-13	I-28	K ⁺	1
II-14	I-10	—	1.5
II-15	I-8	NH ₄ ⁺	2

【0092】又、漂白処理液は下記一般式〔A〕で示される有機酸化合物を含有することが好ましい。

【0093】一般式〔A〕

A' (—COOM)。

式中、A' はn個の有機基を表し、nは1～6の整数を表し、Mはアンモニウム、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウム等）又は水素原子を表す。

【0094】一般式〔A〕において、A' で表されるn個の有機基としては、アルキレン基（メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等）、アルケニレン基（エチニレン基等）、アルキニレン基（エチニレン基等）、シクロアルキレン基（1, 4-シクロヘキサジイル基等）、アリーレン基（o-フェニレン

基、p-フェニレン基等）、アルカントリイル基（1, 2, 3-プロパントリイル基等）、アレーントリイル基（1, 2, 4-ベンゼントリイル基等）が挙げられる。

【0095】以上述べたA' で表されるn個の基は置換基（ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等）を有するものを含む（1, 2-ジヒドロキシエチレン、ヒドロキシエチレン、2-ヒドロキシ-1, 2, 3-プロパントリイル、メチル-p-フェニレン、1-ヒドロキシ-2-クロロエチレン、クロロメチレン、クロロエチレン等）。以下に、一般式〔A〕で示される化合物の好ましい具体例を示す。

【0096】

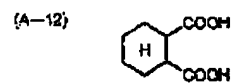
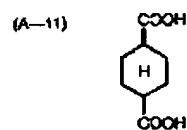
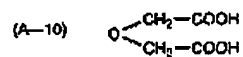
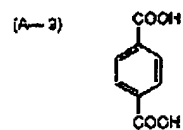
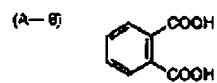
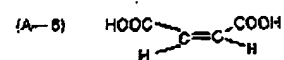
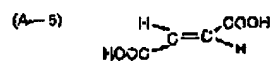
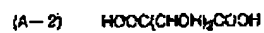
【化30】

(24)

特開平9-90579

45

46

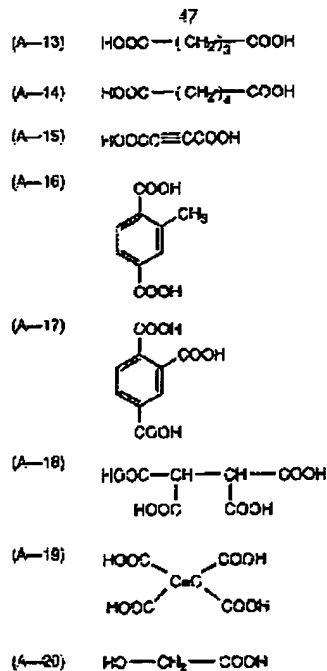


[0097]

[化31]

(25)

特開平9-90579



【0098】以上の例示化合物の中で、特に好ましいのは例示化合物(A-1)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)、(A-13)、(A-14)、(A-15)、(A-20)であり、とりわけ好ましいのは、(A-1)、(A-5)、(A-6)、(A-13)、(A-14)、(A-20)である。

又、前記の酸の塩としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられるが、保存安定性の観点からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。これらの有機酸又はその塩は、単独で用いることも出来るし2種以上を併用することも可能である。

【0099】又、漂白処理液には、再ハロゲン化剤を含有しても良い。再ハロゲン化剤としては公知のものを使用できるが、例えば、臭化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、沃化カリウム、沃化ナトリウム、沃化アンモニウム等の化合物が挙げられる。

【0100】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0101】実施例1

図1は、ここで用いる自動現像機（以下、自現機とも言う。）の主要部の概略構成図である。この自動現像機の主要部の斜視図を図2に示す。また図3はこの自動現像機の供給口乾燥防止手段近傍の斜視図である。

【0102】〔装置〕ハロゲン化銀写真感光材料Pを所定の搬送速度で搬送する搬送手段として、図示しない搬送ローラの他、加熱ドラム11、圧着ベルト15、加熱ベルト33や漂白定着処理槽以降の搬送ローラなどがあ

48

る。そして、処理液供給手段52が処理液を供給する先よりも搬送手段の搬送方向上流側の所定位置に、感光材料Pの存在を検出する感光材料検出手段70を有する。そして、感光材料検出手段70の感光材料Pの搬送経路下流には、ハロゲン化銀写真感光材料Pを加熱する加熱手段10がある。加熱手段10には、加熱ドラム11がある。又、加熱ドラム11の上側に出口側ローラ12がある。加熱ドラム11の左側に入口側ローラ13がある。出口側ローラ12の左側で入口側ローラ13の上側に圧着ベルト駆動ローラ14がある。圧着ベルト15が、出口側ローラ12、入口側ローラ13及び圧着ベルト駆動ローラ14に掛け渡され、加熱ドラム11の周面の90°の区間に渡って加熱ドラム11に圧着されながら動くことにより、加熱ドラム11に感光材料Pを圧着して搬送させる。これらにより、感光材料Pは加熱される。

【0103】加熱ドラム11の感光材料Pの搬送経路下流に現像処理手段50がある。現像処理手段50は、感光材料Pを処理する処理液（発色現像用処理液）を収容する処理液容器として第一処理液容器51と第二処理液容器56を有する。第一処理液容器51と第二処理液容器56は外気に対して密閉されている。本実施例における処理液供給手段52としては後述する供給ヘッドを使用する。これにより、処理液供給手段52が、加熱手段10により加熱された感光材料Pの乳剤面に空間を介して処理液（発色現像用処理液）を供給する。又、第一処理液容器51の上方で第二処理液容器56の左方には循環ポンプ54があり、第一処理液容器51と第二処理液容器56との隔壁にフィルタ55があり、循環ポンプ54を動作させることにより、図1の矢印に示す方向に、発色現像用処理液を第一処理液容器51から循環ポンプ54、第二処理液容器56、フィルタ55の順に循環させる。又、回転子57が第二処理液容器56の中で回転して第二処理液容器56内の処理液を攪拌する。これにより、第二処理液容器56から処理液供給手段52の間に設けられ、第二処理液容器56からの処理液を通過する濾過手段（フィルタ55）を有することになる。又、第二処理液容器56には補充液供給手段59から補充液が供給される。

【0104】処理液供給手段52には、供給ヘッドへの処理液の供給を感光材料Pの幅方向の途中でストップする第一シャッタ62と第二シャッタ64が設けられている。第一シャッタ62は第一シャッタ駆動部61により供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入離脱自在に駆動される。第二シャッタ64は第二シャッタ駆動部63により供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入離脱自在に駆動される。図2では、第二シャッタ64が供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入された状態を示す。

【0105】処理液供給手段52の下には、処理液供給手段52の供給ヘッドの供給口にある処理液の乾燥を防

(26)

特開平9-90579

49

50

止するために、処理液を感光材料Pに供給しない時に供給ヘッドの供給口を蓋する供給口乾燥防止手段80がある。供給口乾燥防止手段80は、可動蓋81と、可動蓋81を支える支持棒82と、支持棒82を上下に移動させるモータ83がある。支持棒82にはラックがモータ83にはピニオンを設けるなどにより、モータ83により支持棒82を上下に駆動する。可動蓋81は断面凹形状であり、後述するように、感光材料Pの処理を行わない待機状態においても、処理液供給手段52は定期的に処理液を供給するが、この際に若干可動蓋81が下に移動し、処理液供給手段52から供給された処理液を受け、支持棒82の中に設けられた図示しない孔を通して、廃液部に処理液を排出することにより、この処理液で周辺の装置が汚れることを防止する。

【0106】処理液供給手段52により空間を介して処理液が供給される所の感光材料Pの搬送経路下流側に感光材料Pを加熱する第二加熱手段30がある。第二加熱手段30には、加熱ローラ31、駆動ローラ32、加熱ベルト33がある。加熱ベルト33は加熱ローラ31と駆動ローラ32に掛け渡されている。加熱ローラ31は、処理液供給手段52により空間を介して処理液が供給される先の感光材料Pの搬送経路下流側にあり、加熱ベルト33を加熱する。加熱ローラ31より感光材料Pの搬送経路下流側にある駆動ローラ32は加熱ベルト33を駆動させる。これにより、加熱ベルト33が加熱された状態で感光材料Pを加熱する。そして、処理液供給手段52により空間を介して処理液がその乳剤面に供給されたハロゲン化銀写真感光材料を、第二加熱手段30が加熱することになる。

【0107】その後、現像処理手段50により発色現像処理された感光材料Pは漂白定着処理液槽BFで漂白定着処理され、安定化処理槽STで安定化処理される。

【0108】前記現像処理手段50を2つ有する自現像機的主要部の概略構成図を図4に示す。本実施例においては、図1で示す自現像機を用いて処理を行う場合を処理方法1とし、図4で示す自現像機を用いて処理を行う場合を処理方法2とする。

*【0109】図5は2種類の発色現像用処理液を供給できる浸漬現像用の自現像機の処理槽部の概略図である。感光材料Pは露光された後複数枚の送りローラーによって搬送され現像処理槽CD1でまず処理される。その後発色現像処理槽CD2、漂白定着処理槽BF、安定化槽STBにローラー搬送手段により順次搬送され、それぞれ処理される。これらの各処理を施された感光材料Pは乾燥部で乾燥されて機外に排出される。この自現像機を用いる処理を処理方法3とする。

10 【0110】図6は、処理液供給手段CD1により空間を介して感光材料Pに発色現像用処理液の部分液を供給した後に、感光材料Pを処理槽CD2の処理液に浸漬させて他の部分液を供給するタイプの自現像機の概略図である。発色現像処理後、感光材料Pは漂白定着処理、安定化処理を施された後、乾燥されて機外に排出される。この自現像機を用いる処理を処理方法4とする。

20 【0111】図7は2種類の発色現像用処理液を混合した後に空間を介して感光材料Pの乳剤面に供給できる自現像機の概略図である。この自現像機を用いる処理を処理方法5とする。

【0112】〔加熱条件〕処理方法1、2、4、5については、40℃の表面温度の加熱ドラムで感光材料の乳剤面側の温度を40℃に加熱した。

30 【0113】〔処理液供給手段〕図1、4、6、7の自動現像機の処理液供給手段には線状の供給ヘッドを使用する。この線状の供給ヘッドは、感光材料Pの搬送方向と垂直である。供給口の配列は二列の千鳥配列である。供給口の間隔は最近接供給口との横間隔で100mmである。供給口の直径100mm（面積7.85×10⁻³m²）で、1秒間の処理液供給回数500回、ハロゲン化銀写真感光材料1m²あたりの処理液供給量は処理方法1、5で50ml、処理方法2、4で25mlである。

【0114】〔感光材料〕通常の方法で露光されたコニカ株式会社QA-A6ペーパーを処理する。

【0115】〔処理液処方：11当たり〕

《発色現像液-1》

亜硫酸ナトリウム	0.2g
ビス（スルホエチル）ヒドロキシルアミンジナトリウム	12.0g
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0g
ポリエチレングリコール#4000	10.0g
炭酸カリウム	40.0g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-（メタンスルホンアミド）エチル）アニリン硫酸塩（CD-3）	10.0g
水酸化カリウム又は硫酸を用いてpHを10.0に調整する。	

【0116】

《発色現像液-2》

部分液A

(27)

特開平9-90579

51

52

亜硫酸ナトリウム	0.4 g
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0 g
ポリエチレングリコール#4000	10.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0 g
CD-3	40.0 g

水酸化カリウム又は硫酸を用いてpHを1.5に調整する。

【0117】

部分液B

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0 g
ポリエチレングリコール#4000	10.0 g
炭酸カリウム	90.0 g
水酸化カリウム	8.0 g

水酸化カリウム又は硫酸を用いてpHを13.0に調整する。

【0118】《漂白定着・安定化処理工程》

コニカ（株）製：CPK-2-J1プロセスの処理条件で同プロセス用処理剤を用いて行った。

【0119】図1、4、5、6、7の自動現像機を用いて、以下の条件でそれぞれ処理を行った。処理方法1には発色現像液-1を用い発色現像処理時間10秒で処理*

*を行った。処理方法2では、発色現像液-1、発色現像液-2、水を表1に記載の組み合わせで用い発色現像処理時間10秒で処理を行った。表1の前、後は発色現像用処理液の供給の順を示し、供給の間隔も表1に記載の通りである。

【0120】

《処理方法3の発色現像工程の処理条件》

処理液供給手段	使用液	処理時間 (秒)	処理温度 (℃)	供給量 (ml/m ²)
CD1	発色現像液-2部分液A (pH1.5)	0.8	40	25
CD2	発色現像液-2部分液B (pH13.0)	9.2	40	25

KC13.7g/l添加

尚、ここでの処理時間は感光材料が処理液に浸漬されてから次の処理液に浸漬するまでの時間である。 ※ 【0121】

《処理方法4の発色現像工程の処理条件》

処理液供給手段	使用液	処理時間 (秒)	処理温度 (℃)	供給量 (ml/m ²)
CD1	発色現像液-2部分液A (pH1.5)	-	-	25
CD2	発色現像液-2部分液B (pH13.0)	9.2	40	25

KC13.7g/l添加

空間を介する処理液供給手段CD1から発色現像液-2部分液Aを供給した0.8秒後に処理槽CD2に浸漬させた。

【0122】処理方法5については、発色現像液-2を用い、表1に記載の供給順序で処理時間10秒で処理を行った。

【0123】それぞれの条件で、ウェッジ状に露光された試料を処理し、処理後の試料の最大青色反射率D_{max}(Y)及び最大緑色反射率D_{max}(M)の測定を試料の5カ所で行い、その中で最大のもの、及び最大と最小の差ΔDを表1に示した。又、試料が漂白定着槽に浸漬される前に取り出し、感光材料面上での結晶の析出の様子を観察して以下の基準で評価した。

【0124】◎：結晶の析出は全く見られない

○：液の濁りが確認されるが、析出物は見られない

△：析出物が僅かに確認されるが問題の無い程度である

×：析出物が見られる。

【0125】又、漂白定着処理、安定化処理、乾燥を経た処理後の試料の乳剤面の様子を観察して以下の基準で評価した。

【0126】◎：乳剤面にキズは見られない

○：乳剤面にキズが僅かに確認されるが、全く問題は無い

×：乳剤面にかなりキズが見られる。

【0127】以上の結果を表1に示す。

【0128】

50

(28)

特開平9-90579

53

54

【表1】

実験 No.	処理 方法	発色現像液		供給 間隔	Dmax(Y)		Dmax(M)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		前	後		最大	ΔD	最大	ΔD			
1	1	1	—	—	1.23	0.00	2.41	0.01	△	○	比較例
2	2	2A	2B	0.8	2.25	0.00	2.50	0.00	○	○	本発明
3	3	2A	2B	0.8	2.20	0.02	2.51	0.02	○	○	本発明
4	4	2A	2B	0.8	2.23	0.09	2.50	0.00	○	○	本発明
5	5	2A	2B	—	1.98	0.00	2.43	0.00	×	×	比較例
6	2	2A	2B	5	1.67	0.11	2.31	0.07	○	○	比較例
7	2	2A	2B	2	1.96	0.05	2.46	0.05	○	○	比較例
8	2	2A	2B	1	2.20	0.01	2.50	0.01	○	○	本発明
9	2	2A	2B	0.9	2.27	0.00	2.51	0.00	○	○	本発明
10	2	2A	2B	0.1	2.26	0.00	2.51	0.00	○	○	本発明
11	2	2A	1	0.8	2.26	0.00	2.50	0.00	○	○	本発明
12	2	1	2A	0.8	2.16	0.01	2.45	0.01	○	○	本発明
13	2	1	2B	0.8	2.15	0.01	2.44	0.01	○	○	本発明
14	2	2B	1	0.8	2.03	0.02	2.42	0.02	○	○	本発明
15	2	水	1	0.8	1.10	0.06	2.19	0.08	○	○	比較例
16	2	1	水	0.8	1.65	0.06	2.05	0.09	○	○	比較例

【0129】これにより、発色現像主薬を含む部分液とアルカリ剤を含む部分液が個別かつ実質的に同時に供給されることにより、十分な画像濃度が得られ、感光材料上での析出物の発生及び現像ムラを抑えることができる。又、液を空間を介して供給すれば感光材料を傷付けず、アルカリ剤含有部分液を最後に供給することでより高濃度が得られ、それぞれ本発明の効果を遺憾無く発揮できる事が判る。

*30

*【0130】実施例2

処理方法2、5において、発色現像液-2のpHを表2の如くに変化させ、0.8秒の間隔を空けて部分液A一部分液Bと供給し、実施例1と同様の実験を行った。結果を表2に示す。

【0131】

【表2】

実験 No.	処理 方法	発色現像液-2のpH		Dmax(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		A液	B液	最大	ΔD			
17	2	1.5	13	2.26	0.00	○	○	本発明
18	2	8	13	2.24	0.00	○	○	本発明
19	2	4	13	2.20	0.01	○	○	本発明
20	2	4	10	2.14	0.00	○	○	本発明
21	2	4	9	2.02	0.00	○	○	本発明
22	2	4	8	1.96	0.01	△	○	本発明
23	2	5	13	2.18	0.03	○	○	本発明
24	5	1.5	13	1.98	0.00	×	×	比較例

【0132】これにより、発色現像主薬を含む部分液のpHが4以下、アルカリ剤を含む部分液のpHが9以上であれば、現像ムラが少なく、感光材料に傷付きにくくなる事が判る。

【0133】実施例3

処理方法2において、発色現像液-2の部分液Aに表3に示す量の塩化カリウムを添加し、0.8秒の間隔を空

けて部分液A一部分液Bと供給して実施例1と同様に処理し、処理後の試料の最大青色反射濃度D_{max}(Y)及び最大緑色反射濃度D_{max}(M)の測定を試料の5カ所で行い、その中で最大のもの、及び最大と最小の差ΔDを表3に示した。

【0134】

【表3】

(29)

特開平9-90579

55

56

実験 No.	発色現像液—2A の塩化物イオン濃度 (g/l)	Dmax(Y)		Dmax(M)		備考
		最大	ΔD	最大	ΔD	
25	4	2.09	0.03	2.40	0.02	本発明
26	1	2.20	0.01	2.40	0.02	本発明
27	0.1	2.26	0.00	2.50	0.00	本発明
28	0	2.25	0.00	2.50	0.00	本発明

【0135】表3から、塩化物イオン濃度が0.1g/l以下であれば、十分な画像濃度が得られ、現像ムラが有効に抑えられることが判る。 * 間隔を空けて部分液A—部分液Bと供給し、実施例1と同様にして実験を行った。濃度と析出物とキズの評価結果を表4に示す。

【0136】実施例4

【0137】

処理方法2、5において、発色現像液—2の部分液Aの

【表4】

発色現像主薬の濃度を表4の如く変化させ、0.8秒の*

実験 No.	処理 方法	発色現像液—2Aの 主薬濃度		Dmax(Y)		基材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		g/l	mol/l	最大	ΔD			
29	2	2	0.0048	2.03	0.03	○	○	本発明
30	2	5	0.011	2.16	0.01	○	○	本発明
31	2	30	0.089	2.22	0.00	○	○	本発明
32	2	40	0.092	2.26	0.00	○	○	本発明
33	2	50	0.11	2.21	0.00	○	○	本発明
34	2	100	0.23	2.14	0.01	○	○	本発明
35	2	200	0.46	2.10	0.01	○	○	本発明
36	2	400	0.92	2.01	0.01	○	○	本発明
37	2	450	1.03	1.98	0.03	△	○	本発明
38	5	40	0.092	1.98	0.00	×	×	比較例

【0138】表4から、発色現像主薬を含有する液の発色現像主薬の濃度が0.005～1.00モル/lであれば、十分な画像濃度が得られ、現像ムラ、析出物やキズの発生が抑えられることが判る。 30%炭酸カリウムの濃度を表5の如く変化させ、0.8秒の間隔を空けて部分液A—部分液Bと供給し、実施例1と同様にして実験を行った。濃度と析出物とキズの評価結果を表5に示す。

【0139】実施例5

【0140】

処理方法2、5において、発色現像液—2の部分液Bの*

【表5】

実験 No.	処理 方法	炭酸カリウム濃度		Dmax(Y)		基材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		g/l	mol/l	最大	ΔD			
39	2	10	0.072	2.04	0.03	○	○	本発明
40	2	15	0.11	2.10	0.01	○	○	本発明
41	2	50	0.38	2.23	0.00	○	○	本発明
42	2	90	0.68	2.25	0.00	○	○	本発明
43	2	160	1.16	2.24	0.00	○	○	本発明
44	2	450	3.25	2.00	0.01	○	○	本発明
45	2	500	3.52	2.01	0.03	△	○	本発明
46	5	90	0.66	1.98	0.00	×	×	比較例

【0141】表5から、アルカリ剤としての炭酸カリウムの濃度が0.1～3.5モル/lであれば、十分な画像濃度が得られ、現像ムラ、析出物やキズの発生が抑え

られることが判る。

【0142】実施例6

処理方法2において、発色現像処理時間を表6の如く変

(30)

特開平9-90579

57

58

化させ、0.8秒の間隔を空けて部分液A一部分液Bと *【0143】

供給し、実施例1と同様にして実験を行った。濃度と析

【表6】

出物とキズの評価結果を表6に示す。 *

実験 No.	発色現像時間(秒)	Dmax(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		最大	ΔD			
47	4	1.60	0.03	○	○	本発明
48	5	2.06	0.00	○	○	本発明
49	10	2.26	0.00	○	○	本発明
50	30	2.27	0.00	○	○	本発明
51	40	2.27	0.00	○	○	本発明
52	50	2.27	0.00	△	○	本発明

【0144】表6から、発色現像処理時間が5～45秒であれば、十分な画像濃度が得られ、現像ムラ、析出物やキズの発生が抑えられることが判る。

【0145】実施例7

処理方法2において、発色現像処理工程における感光材料の温度を表7の如く変化させ、0.8秒の間隔を空けて部分液A一部分液Bと供給し、実施例1と同様にして※20

※実験を行い、濃度と析出物とキズを評価した。又、試料の未露光部の440nmの分光反射濃度 $D_{440}(Y)$ の測定を行い、 $D_{440}(Y)$ と同様に ΔD を求めた。結果を表7に示す。

【0146】

【表7】

実験 No.	処理温度 (℃)	Dmax(Y)		Dmin(Y)		感材上での 結晶析出の 様子	処理後の 乳剤面の 様子	備考
		最大	ΔD	最大	ΔD			
53	15	2.01	0.01	0.05	0.00	○	○	本発明
54	20	2.10	0.00	0.06	0.00	○	○	本発明
55	30	2.21	0.00	0.06	0.00	○	○	本発明
56	40	2.25	0.00	0.06	0.00	○	○	本発明
57	50	2.25	0.00	0.06	0.00	○	○	本発明
58	70	2.27	0.01	0.07	0.00	○	○	本発明
59	76	2.27	0.00	0.09	0.02	△	○	本発明

【0147】表7から、処理温度が20～70℃で、十分な画像濃度が得られ、カブリ、現像ムラ、析出物、キズの発生を抑えられることが判る。

【0148】

【発明の効果】本発明の処理方法によれば、現像ムラ、結晶析出、画面の傷の問題を伴わずに、迅速処理が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いる自動現像機の主要部の概略構成図。

【図2】図1の自動現像機の主要部の斜視図。

【図3】図1の自動現像機の供給口乾燥防止手段近傍の斜視図。

【図4】現像処理手段を2つ有する自動現像機の主要部の概略構成図。

【図5】2種類の発色現像用処理液を供給できる浸漬現像用の自現像機の処理槽部の概略図。

【図6】2種類の発色現像用処理液を、一方は空間を介し、他方は浸漬して供給する自現像機の発色現像部の概略

図。

【図7】2種類の発色現像用処理液を混合した後に空間を介して感光材料の乳剤面に供給できる自現像機の概略図。

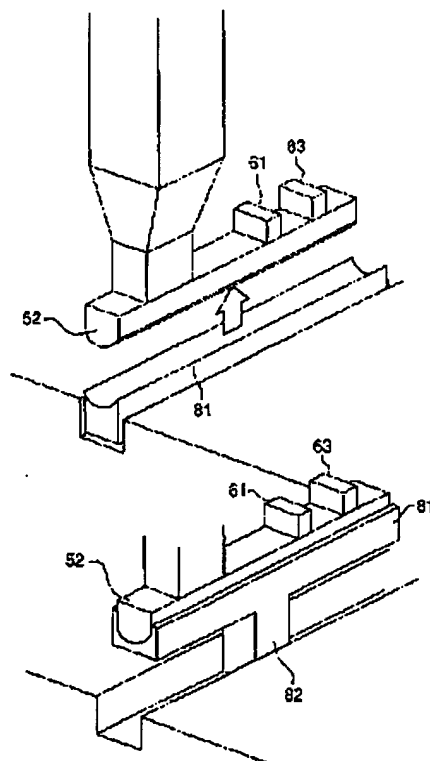
【符号の説明】

- 10 加熱手段
- 11 加熱ドラム
- 30 第二加熱手段
- 33 加熱ベルト
- 50 現像処理手段
- 51 第一処理液容器
- 52 処理液供給手段
- 54 循環ポンプ
- 55 フィルタ
- 56 第二処理液容器
- 57 回転子
- 70 感光材料検出手段
- 80 供給口乾燥防止手段

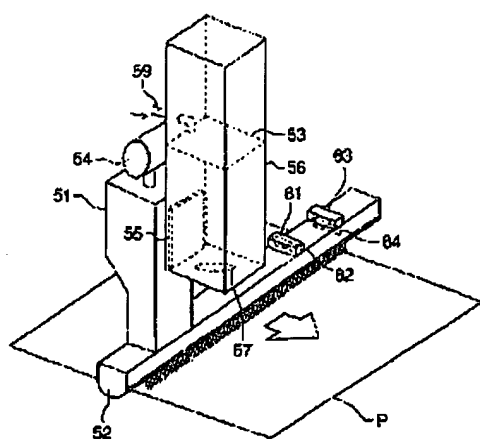
50

特開平9-90579

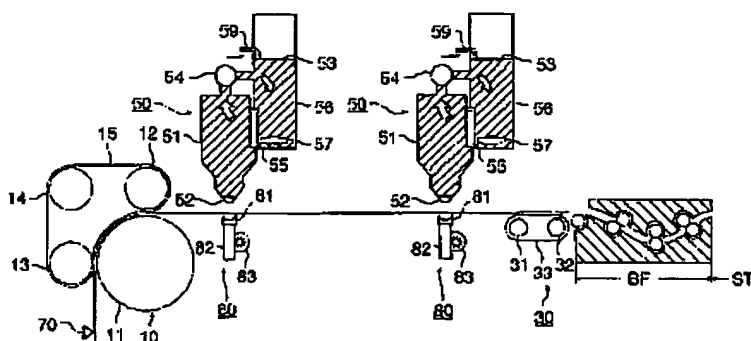
【圖3】



【図2】



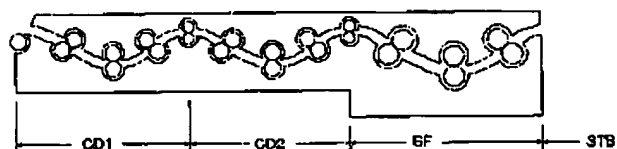
【图4】



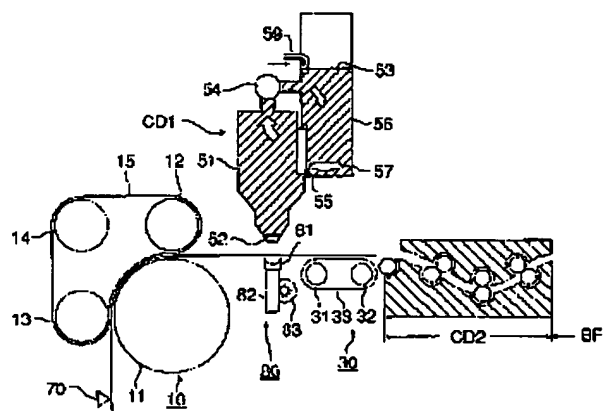
(32)

特開平9-90579

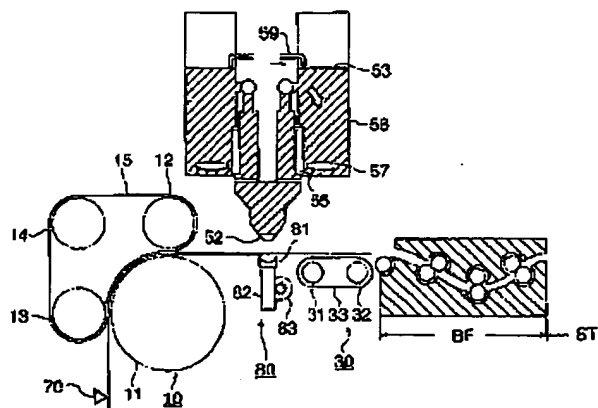
【図5】



【図6】



【図7】



(33)

特開平9-90579

フロントページの続き

(72)発明者 萩原 茂枝子
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内